

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE
CICLO XXIII
SETTORE CHIM/03 – CHIMICA GENERALE E
INORGANICA

TESI DI DOTTORATO SETTORE CHIM/03

SINTESI DI ELETTROCATALIZZATORI
PER CELLE A COMBUSTIBILE ED
ELETTROLITICHE PER LA
TRASFORMAZIONE SELETTIVA DI
RISORSE RINNOVABILI

ANDREA MARCHIONNI



CNR – Istituto di Chimica dei Composti
OrganoMetallici



Università di Firenze

Tutor

dr. Francesco Vizza

Coordinatore

prof. Andrea Goti

A Valentina,
sale della mia vita

INDICE

1	Introduzione	1
1.1	Introduzione	1
1.1.1	I mutamenti climatici e la sostenibilità	1
1.2	Il problema della crescente richiesta energetica	2
1.3	Economia a idrogeno e <i>Fuel Cells</i>	3
1.4	<i>Fuel Cells</i>	4
1.4.1	I principi elettrochimici	6
1.4.2	I problemi legati all'economia a idrogeno e alle PEM-FC	9
1.5	Un'alternativa: le <i>Direct Alcohol Fuel Cells</i>	10
1.5.1	Gli elettrocatalizzatori	11
1.6	Scopo di questa tesi	12
2	Multi Walled Carbon Nano Tube	15
2.1	Introduzione	15
2.2	Parte sperimentale	20
2.2.1	Sintesi di MWCNT	20
2.2.2	Sintesi di Pd/MWCNT	20
2.2.3	Sintesi di PtRu/MWCNT	20
2.2.4	Caratterizzazione spettroscopica	21
2.2.5	Caratterizzazione elettrochimica	21
2.2.6	Realizzazione di una DAFC passiva	22
2.2.7	Realizzazione di una DAFC attiva	23
2.2.8	Analisi di soluzione esauste	23
2.3	Risultati e discussione	24
2.3.1	Caratterizzazione spettroscopica	24
2.3.2	Caratterizzazione elettrochimica	26
2.3.3	Test in DAFC	31
2.4	Conclusioni	36
3	Elettrolisi	39
3.1	Introduzione	39
3.2	Parte sperimentale	44
3.2.1	Sintesi del catalizzatore Pd-(Ni-Zn)/C	44
3.2.2	Caratterizzazione elettrochimica	45
3.2.3	Realizzazione di un elettrolizzatore PME	45
3.2.4	Realizzazione di un elettrolizzatore alcalino AE	45

3.2.5	Realizzazione di una PEMFC	46
3.2.6	Analisi soluzioni esauste	46
3.3	Risultati e discussione	47
3.4	Conclusioni	53
4	OrganoMetallic Fuel Cell	55
4.1	Introduzione	55
4.2	Parte sperimentale	56
4.2.1	Sintesi di $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ (1)	56
4.2.2	Sintesi di $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]/\text{C}$ (1@C)	58
4.2.3	Caratterizzazione spettroscopica	58
4.2.4	Caratterizzazione elettrochimica	58
4.2.5	Realizzazione di DAFC di tipo passivo	59
4.2.6	Realizzazione di DAFC di tipo attivo	59
4.2.7	Analisi soluzioni esauste	60
4.2.8	Estrazione dall'elettrodo anodico dopo prove di durata	60
4.2.9	Prove di reattività di 1@C a circuito aperto	60
4.2.10	Prove di reattività di 4@C a circuito aperto	61
4.2.11	Modello in fase omogenea delle reazioni in THF- d_8	61
4.3	Risultati e discussione	62
4.3.1	Caratterizzazione elettrochimica	62
4.3.2	Test in DAFCs	63
4.3.3	Ipotesi di ciclo catalitico	64
4.4	Conclusioni	68
5	Conclusioni	71
BIBLIOGRAFIA		75

1.1 INTRODUZIONE

1.1.1 I mutamenti climatici e la sostenibilità

I mutamenti climatici⁽¹⁾ sono definiti in climatologia come variazioni del clima terrestre, cioè variazioni dei valori medi, su diverse scale temporali, di parametri ambientali e meteorologici: la temperatura, le precipitazioni, la nuvolosità, la temperatura degli oceani, la distribuzione e lo sviluppo di piante e animali. Per spiegare i cambiamenti avvenuti negli ultimi 150 anni, però, è probabilmente necessario considerare anche l'attività umana come parametro che abbia un'influenza sul clima;⁽¹⁾ in particolare è stato osservato come la temperatura media terrestre sia aumentata notevolmente proprio nell'ultimo secolo che ha visto un progressivo aumento dell'industrializzazione.

Le correlazioni tra i vari fattori ambientali non sono state ancora ben comprese, tant'è che sono necessari dei modelli teorici approssimati per poterne predire l'andamento.^(92,108) In ambito scientifico esiste un acceso dibattito in merito a questi modelli con interpretazioni più o meno catastrofiche, ma la percezione comune è che comunque sia effettivamente in atto un cambiamento climatico e che l'uomo abbia svolto un ruolo non secondario in questo processo; le attività umane che possono influenzare i fattori ambientali e quindi il clima nella sua globalità sono molte: inquinamento, emissioni di gas che aumentano l'effetto serra (CO_2 , H_4 , ecc.), deforestazione, ecc.

Fin dagli anni 1970 anche la politica ha cominciato ad interessarsi all'argomento, fino ad arrivare a considerare priorità il contenimento dei gas serra e l'uso di fonti energetiche alternative e rinnovabili.⁽⁸⁰⁾ Nel 1988 fu istituito il Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), facente parte dell'ONU, con la funzione di redigere e rendere pubblico dei resoconti sui cambiamenti climatici in atto e l'incidenza delle attività umane su questi. Alla fine del 1997, più di 160 paesi firmarono un protocollo in occasione della Conferenza COP3 della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC). Il trattato, indicato come protocollo di Kyōto dalla città ospitante la conferenza, prevede l'obbligo per i paesi industrializzati di operare una riduzione delle emissioni inquinanti di biossido di carbonio, metano, ossido di diazoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoruro di zolfo

nel periodo 2008-2012 in una misura non inferiore al 5% rispetto alle emissioni registrate nel 1990, considerato come anno base.^(7,61,66,94,104,109,113)

Fin dagli anni '70 il concetto di sostenibilità intesa come un *equilibrio fra il soddisfacimento delle esigenze presenti senza compromettere la possibilità delle future generazioni di sopperire alle proprie*. In questa ottica, un processo può esser ritenuto sostenibile se utilizza le risorse naturali ad un ritmo tale che esse si possano rigenerare naturalmente. Esistono chiare evidenze scientifiche, emerse nel corso degli anni, che indicano come l'umanità stia vivendo in una maniera non sostenibile, cioè consumando le limitate risorse naturali della Terra più rapidamente di quanto essa sia in grado di rigenerare.⁽⁸²⁾ Quindi, la necessità di adottare uno sviluppo sostenibile è una questione di primaria importanza per il futuro dell'umanità.

Questi due argomenti, i cambiamenti climatici e la sostenibilità, sono nati in seguito ad osservazioni scientifiche indipendenti ma sono strettamente correlate⁽¹⁴⁾ dato che la diminuzione dell'impatto delle attività umane nei confronti del clima può esser compiuto attraverso delle scelte di sviluppo sostenibile e, viceversa, consegnare alle future generazioni un mondo con le nostre stesse risorse significa anche non influenzare negativamente il clima.

La ricerca scientifica, quindi, deve cercare di comprendere sempre più nel dettaglio le connessioni tra i vari parametri che influenzano il clima e, soprattutto, sviluppare nuovi processi sostenibili.

1.2 IL PROBLEMA DELLA CRESCENTE RICHIESTA ENERGETICA

Lo sviluppo economico e sociale delle nazioni necessita un approvvigionamento energetico sempre maggiore, sotto forma sia di elettricità sia di carburanti. Nei Paesi industrializzati ciò è avvenuto soprattutto nel secolo scorso con il rapido progresso dell'industria.⁽⁵⁰⁾ Oggigiorno, invece, la maggiore richiesta energetica è a carico dei *Paesi emergenti*, tra i quali Cina, India, Brasile e altri, che determinano la maggiore richiesta energetica ed è previsto nei prossimi 40 anni un raddoppio della domanda. Queste nazioni, infatti, hanno la necessità di supportare adeguatamente il proprio sviluppo economico con una fornitura energetica ad un costo accessibile sia per l'industria sia per la popolazione.^(48,61,72,78)

La produzione di energia, a livello globale, è realizzata soprattutto attraverso centrali termiche a carbone, a oli combustibili e a gas metano, producendo così una gran quantità di CO₂, purtroppo rivestono dei ruoli marginali le centrali basate su fonti rinnovabili come l'idroelettrico, il fotovoltaico e l'eolico.⁽⁴⁴⁾ L'aumento demografico a livello mondiale, inoltre, comporterà un

aumento generalizzato della domanda di risorse energetiche e alimentari, le quali porteranno, tra l'altro, anche a un aumento della deforestazione, per far spazio alle coltivazioni e a un aumento dei consumi di combustibile sia per autotrazione che per generare elettricità.

Per affrontare i cambiamenti climatici, però, è necessario che la produzione di energia elettrica avvenga in modo più sostenibile aumentando e sviluppando lo sfruttamento delle risorse rinnovabili. Queste, purtroppo, presentano alcune caratteristiche che ne rendono complicato l'utilizzo come l'aleatorietà e la non programmabilità: ad esempio i pannelli fotovoltaici possono funzionare correttamente solo nei giorni sereni, così come le centrali eoliche sono installate solo nei luoghi che presentano venti costanti e forti quasi tutto l'anno. La non programmabilità di queste fonti è un grosso problema, dato che l'energia elettrica non è sostanzialmente immagazzinabile e quindi deve esser prodotta al momento del bisogno attraverso un'attenta pianificazione della produzione e dei consumi. Per cercare di fornire una soluzione è stato suggerito un sistema che porti alla trasformazione dell'energia elettrica prodotta in eccesso in un qualcosa che possa esser facilmente immagazzinato e poi ritrasformato al momento del bisogno, così da consentire una pianificazione delle risorse. Fin dagli anni '70, è stato individuato nell'idrogeno il composto utilizzabile per immagazzinare energia e, allo stesso tempo, non produrre scarti nocivi. In questo contesto, quindi, l'idrogeno può esser prodotto dall'elettrolisi dell'acqua e mantenuto sotto pressione in bombole, mentre può esser facilmente riconvertito in energia elettrica utilizzando le pile a combustibile, dall'inglese *fuel cells* (FCs), producendo come scarto soltanto acqua.⁽¹¹⁰⁾

Questo ciclo di produzione di idrogeno e sua trasformazione in energia elettrica è alla base dell'economia a idrogeno, termine coniato da John Bockris nel 1970.

1.3 ECONOMIA A IDROGENO E *fuel cells*

L'economia a idrogeno è un modello di sistema economico in cui le varie forme di energia sono immagazzinate sotto forma di idrogeno.⁽¹⁹⁾ Per riottenere energia elettrica da questo gas è possibile utilizzare le pile a combustibile, più comunemente dette celle a combustibile dall'inglese *fuel cells* (FCs), cioè sistemi elettrochimici in cui l'idrogeno è fatto combinare in modo controllato con ossigeno e convertito in energia elettrica, con produzione di acqua come prodotto di scarto. Le FC, quindi, sono dei sistemi che rientrano a pieno titolo nel concetto di sostenibilità e di controllo delle emissioni di gas serra, dato che i reagenti e i prodotti non sono inquinanti. L'economia a idrogeno, in definitiva, suggerisce di utilizzare questo gas come vettore

energetico e non solo come combustibile.

Da quando è stato coniato questo termine nel 1970 da John Bockris sono passati molti anni ma ancora non è stata avviata una vera economia a idrogeno.^(19,23) Ciò è dovuto a vari problemi legati all'uso di questo gas proprio come vettore energetico: esso ha una bassa densità volumetrica, è difficilmente comprimibile e la sua liquefazione avviene a circa 20 K (−252 °C) a pressione ambiente. Queste caratteristiche fanno sì che l'idrogeno sia un gas difficilmente trasportabile e immagazzinabile. Per cercare di superare questi problemi sono state realizzate molte ricerche sia tecnologiche sia di nuovi materiali: sono state prodotte bombole più resistenti e leggere e sono in fase di studio materiali capaci di adsorbire grandi quantità di idrogeno per poi rilasciarlo in modo controllato. Infine, l'idrogeno è attualmente prodotto per la gran parte dal processo di *steam reforming* del gas naturale,⁽⁷⁴⁾ che però rilascia in atmosfera una grandissima quantità di CO₂. La produzione per via elettrolitica è un processo pulito, ma molto costoso (circa 5 \$/kg), circa 5–10 volte di quello precedente, rendendo il sistema non conveniente da un punto di vista economico.⁽⁷⁴⁾

La ricerca scientifica può quindi ideare e sviluppare nuovi sistemi per la produzione di idrogeno in modo sostenibile sia per l'ambiente che per l'economia.

1.4 *fuel cells*

Le celle a combustibile sono delle pile, cioè sistemi elettrochimici in grado di trasformare direttamente l'energia di una reazione chimica in energia elettrica. Ciò è possibile attraverso la separazione spaziale della reazione di ossidazione, che avviene all'elettrodo anodico, da quella di riduzione, che avviene al catodo.

La storia di questi dispositivi è piuttosto lunga, dato che il primo sistema riportato in letteratura risale al 1839 con l'articolo di Sir William Robert Grove (1811 – 1896) sul *Philosophical Magazine*.^(3,53) In quegli anni Nicholson e Carlisle, attratti dagli esperimenti di Volta sull'elettricità, realizzarono il primo apparato elettrolitico capace di decomporre la molecola di acqua in ossigeno e idrogeno utilizzando l'energia elettrica. Grove, con il suo esperimento schematizzato in figura 1a, provò che era possibile anche la reazione opposta, cioè la produzione di acqua ed elettricità partendo da ossigeno e idrogeno.

Una cella a combustibile è composta essenzialmente da tre componenti, come mostrato in figura 1b: *un anodo*, su cui avviene la reazione di ossidazione ed è indicato come il polo negativo, *un catodo*, su cui avviene la reazione di riduzione ed è indicato come il polo positivo, e *un elettrolita*, necessario per diminuire la resistenza elettrica tra i due elettrodi e quindi le perdite

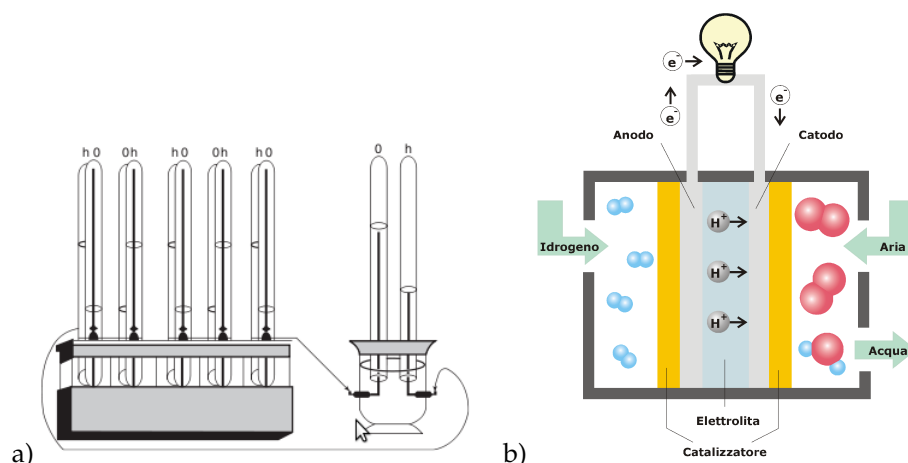
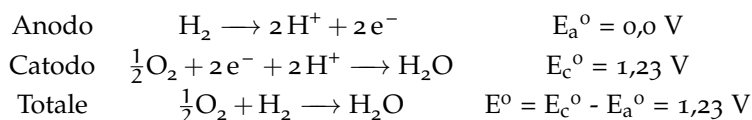


Figura 1: a) Apparato realizzato da Grove e denominato *batteria a gas*. b) Schema di una moderna cella a combustibile PEMFC.

energetiche.

Le reazioni di una classica cella a combustibile in ambiente acido sono:



Gli elettrodi contengono un catalizzatore, genericamente un metallo nobile con un'alta area superficiale, che consente di aumentare la velocità delle reazioni. L'elemento più utilizzato è il platino, che presenta un'altissima attività catalitica sia nei confronti dell'ossidazione della molecola di idrogeno sia nella riduzione dell'ossigeno. Questo metallo, però, è molto sensibile alla presenza di monossido di carbonio (CO) presente in tracce nell'idrogeno prodotto da *steam reforming*, in quanto reagisce con esso producendo dei composti molto stabili a temperatura ambiente che impediscono l'azione catalitica e la durata nel tempo del catalizzatore. ^(87,114)

L'elettrolita utilizzato per realizzare una FC deve essere appropriato alla temperatura di lavoro del sistema. Le FC sono quindi classificabili in:

Celle alcaline (AFC). Utilizzano come elettrolita una soluzione molto concentrata (da 30 a 85 % w:w) di KOH. Lavorano genericamente al di sotto dei 130 °C.

Celle a membrana polimerica (PEMFC). Utilizzano delle membrana polimeriche a scambio ionico, acido o basico, piuttosto che elettroliti liquidi. Gli elettrodi, su cui sono stati depositati i catalizzatori, sono genericamente pressati a caldo sulla membrana in modo da conferire una certa resistenza meccanica e migliorare anche le prestazioni. Assemblati di questo tipo sono chiamati MEA

(*Membrane Electrode Assemblies*). Le PEMFC presentano delle conducibilità piuttosto alte e temperature di esercizio al massimo di circa 100 °C senza perdita di prestazioni.

Celle a acido fosforico (PAFC). Utilizzano una soluzione molto concentrata di acido fosforico (90%) e lavorano in un intervallo di temperature intorno ai 200 °C.

Celle a carbonati fusi (MCFC). L'elettrolita è composta da un insieme di carbonati di sodio, potassio e litio fusi. Lavorano a temperature molto alte (650 °C) che permettono l'impiego di combustibili contenenti CO come impurezze. Alle temperature di esercizio, infatti, il catalizzatore a base di platino non è avvelenato dalla presenza di CO.

Celle a ossidi solidi (SOFC). Utilizzano un setto ceramico tra gli elettrodi che presenta una conducibilità di ioni ossido (O^{2-}) a temperature superiori agli 800 °C. Anche in questo caso è possibile l'utilizzo di diversi combustibili.

Ogni tipo di FC può esser applicata in ambiti diversi della produzione di energia, ad esempio le SOFC e le MCFC sono molto usate nella produzione di elevate quantità di elettricità, con prototipi di qualche MW (impianti stazionari), mentre le PEMFC sono maggiormente adatte a realizzare apparati dalle dimensioni più ridotte e facilmente applicabili per apparecchi portatili ed auto-trazione.

1.4.1 I principi elettrochimici

Per una comprensione più approfondita delle FCs sono necessari alcuni concetti fondamentali dell'elettrochimica, che per brevità saranno soltanto esposti nella loro formulazione finale. ^(8,101)

Il primo è il legame tra il potenziale di cella di una reazione elettrochimica e il potenziale termodinamico chimico della stessa, da cui è derivata l'equazione di Nernst:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta E = \frac{\Delta G}{nF} \quad \Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

L'equazione di Botler – Volmer, invece, descrive la relazione tra la corrente misurata e il potenziale misurato agli elettrodi:

$$i = i_0 \cdot A \cdot \left\{ \exp \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \cdot (E - E_{eq}) - \exp -\frac{\alpha nF}{RT} \cdot (E - E_{eq}) \right\}$$

Nel caso di un convertitore elettrochimico ideale l'efficienza energetica teorica può esser calcolata come rapporto tra ΔG e il ΔH della reazione.

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

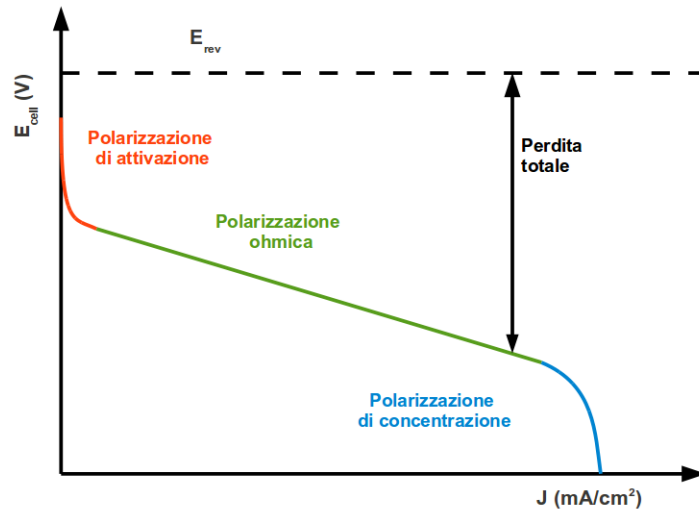


Figura 2: Rappresentazione di una tipica curva di polarizzazione I-V con diversi colori per evidenziare le diverse zone di influenza.

Una macchina funzionante che prevede un ciclo di Carnot affinché presenti la stessa efficienza energetica di una FC deve operare con un'alta differenza di temperature dei gas. Generalmente un FC presenta un'efficienza molto superiore a quella di qualsiasi altra macchina termica perché utilizza l'energia libera della reazione elettrochimica e non una differenza di energia termica.

Le reali prestazioni di una FC sono valutate principalmente attraverso una lenta polarizzazione degli elettrodi, cioè facendo variare il potenziale di cella dal suo valore a circuito aperto fino a 0 V e registrando la corrente prodotta.

La curva I-V, schematizzata in figura 2, presenta tre zone principali:

Polarizzazione di attivazione. È dominante nella zona a basse densità di corrente ed è dovuta alla lenta cinetica della reazione sull'elettrodo; ed è concettualmente simile all'energia di attivazione richiesta da una reazione chimica. Con sovratensioni maggiori di circa 50 mV, la caduta di potenziale può essere espressa attraverso l'equazione semi-empirica di Tafel: $\eta_{att} = \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln \frac{i}{i_0}$ in cui α è il coefficiente di trasferimento elettronico della reazione.

Polarizzazione ohmica. La caduta di potenziale che è osservabile subito dopo la sovratensione di attivazione è dovuta alla resistenza del flusso ionico nell'elettrolita e degli elettroni attraverso gli elettrodi. Dato che sia l'elettrolita, sia gli elettrodi sottostanno alla legge di Ohm, essa è esprimibile come: $\eta_{Ohm} = iR$

Polarizzazione di concentrazione. Quando il reagente viene consumato sulla superficie dell'elettrodo, si può verificare una caduta di potenziale dovuta all'incapacità, o alla lentezza, del reagente di ristabilire la concentrazione iniziale. Ciò può esser dovuto a una serie di fattori, ma nelle usuali condizioni operative delle FC è dovuta alla bassa velocità di trasporto dei reagenti verso

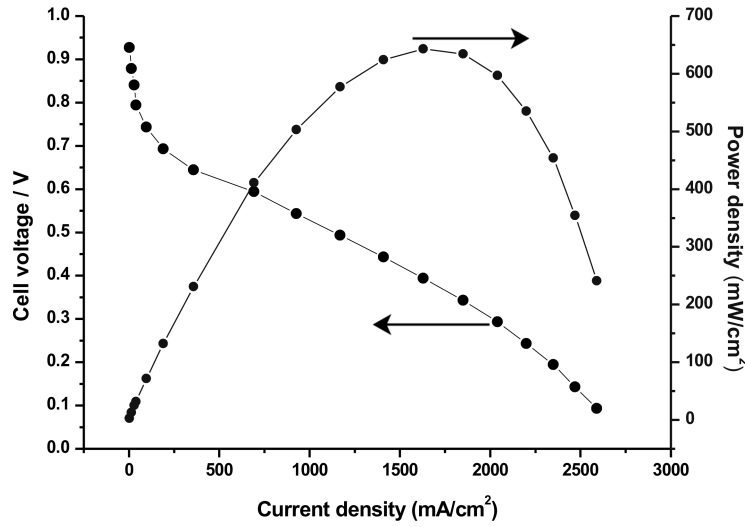


Figura 3: Curva di polarizzazione I-V e relativa curva di potenza di una PEMFC realizzata con anodo e catodo Pt/C 1 mg cm^{-2} assemblati con una membrana Nafion® 117 e alimentata con H_2 $0,4 \text{ l/min}$ all'anodo e con O_2 $0,2 \text{ l/min}$ al catodo e operante a 60°C .

la superficie dell'elettrodo. La corrente, quindi, è controllata dalla diffusione secondo la prima legge di Fick:

$$i = \frac{nFD(C_b - C_s)}{\delta} \quad i_{lim} = \frac{nFDC_b}{\delta}$$

In seguito ad una serie di opportuni passaggi matematici, è possibile correlare la sovratensione con la corrente limite di diffusione

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right)$$

In definitiva, quindi, il potenziale di ogni punto della curva è dato dalla somma algebrica del potenziale reversibile, dato dall'equazione di Nernst, con i parametri appena descritti.

$$E = E_{rev} + \eta_{att} + \eta_{Ohm} + \eta_{conc}$$

Dal prodotto del potenziale per la corrente, si può ottenere la densità di potenza istantanea, che descrive la quantità di energia prodotta dal sistema. Quanto descritto è rapportabile ad un sistema ideale, ma la figura 3 riporta il risultato di una misura su un sistema reale ed è possibile verificare come gli andamenti siano quelli aspettati, con produzioni di densità di potenze di qualche centinaia di mW cm^{-2} di superficie geometrica dell'elettrodo.

Oltre a questi parametri, anche la temperatura influenza notevolmente le

prestazioni di una FC, data la sua relazione con la cinetica delle reazioni.^(8,101)

1.4.2 I problemi legati all'economia a idrogeno e alle PEMFC

L'economia a idrogeno è tuttora solo un modello di sviluppo energetico. Ciò è dovuto a una serie di problematiche di tipo tecnico-scientifico sulla produzione, immagazzinamento e resa energetica complessiva dell'uso di idrogeno come vettore energetico.^(19,23) Le problematiche principali, riguardo le FC e l'idrogeno, sono quattro:^(13,33,69,77,89)

Produzione. Attualmente la produzione di idrogeno avviene soprattutto attraverso lo steam reforming del gas naturale con una notevole produzione di CO₂.⁽⁴⁴⁾ Esistono anche altre metodiche, ma sono meno convenienti da un punto di vista economico come l'elettrolisi che può produrre idrogeno senza altri gas dannosi, ma il costo è troppo alto.^(52,110)

Immagazzinamento. La bassa densità del gas rende molto difficile ed energeticamente dispendiosa la compressione ad alte pressioni. Inoltre, le attuali bombole di acciaio pesano molto rispetto alla quantità di idrogeno che possono contenere, rendendo questo metodo poco efficace per il trasporto. La ricerca scientifica è volta allo studio di nuovi materiali, come i MOF (*Metal Organic Framework*) o gli idruri metallici, capaci di adsorbire in modo reversibile e controllato grandi quantità di gas.^(56,83)

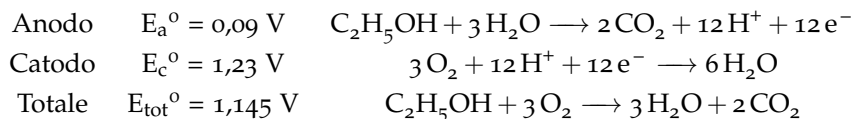
Resa energetica. Considerando l'idrogeno prodotto per via elettrochimica, è evidente come il processo richieda almeno il potenziale reversibile della reazione trascurando eventuali sovratensioni. In una FC, invece, l'idrogeno è capace di fornire al massimo il potenziale reversibile, condizione che non è mai realizzabile in pratica. Quindi, in definitiva, l'energia spesa per la produzione di una certa quantità di idrogeno è molto superiore a quella ottenibile utilizzando la stessa quantità di idrogeno in una FC.^(65,76)

Catalizzatori. Le FC sono realizzate genericamente con catalizzatori a base di Platino, metallo molto utilizzato nelle catalisi e in elettrochimica ma molto costoso. La quantità di Pt per la produzione delle FC necessarie alla riconversione verso l'economia a idrogeno è molto alta, soprattutto considerando che già adesso la richiesta di questo metallo supera di gran lunga la produzione annuale. Inoltre, a basse temperature il Pt è molto sensibile alla presenza di idrocarburi o di CO nel combustibile a causa di un processo di avvelenamento dovuto alla formazione di forti adsorbimenti del CO sulla superficie del Pt. Questo non accade nelle SOFC e MCFC perché lavorano oltre i 600 °C.^(8,87,101)

1.5 UN'ALTERNATIVA: LE *direct alcohol fuel cells*

Un modo per superare i problemi legati all'idrogeno è sostituirlo con un altro combustibile, più facilmente ottenibile e trasportabile. Tra i vari composti utilizzabili, gli alcoli rappresentano dei candidati ideali per la loro densità energetica piuttosto alta e sono facilmente trasportabili in quanto liquidi. Tra i vari alcoli studiati, grande rilevanza è stata data ai composti rinnovabili come l'etanolo, l'etilenglicole e il glicerolo, in quanto possono esser facilmente prodotti dalla fermentazione delle biomasse agricole o da rifiuti urbani. L'uso di tali alcoli è ritenuto sostenibile perché producono, ossidandosi, la stessa quantità di CO_2 che era stata trasformata precedentemente in biomassa dalle piante attraverso la fotosintesi, ottenendo un bilancio finale circa nullo tra emissione e assorbimento. L'impiego di questi alcoli nelle celle a combustibile può avvenire in due modi: o come sorgente di idrogeno, attraverso un processo di reforming, o direttamente, in soluzione acquosa, come combustibile. In questo secondo caso, le celle sono dette ad alcol diretto e indicate con l'acronimo inglese DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cells*),^(32,115) di cui è riportato uno schema in figura 4.

Le semireazioni di riferimento per una cella a combustibile alimentata, ad esempio, con etanolo in ambiente acido sono:



La cinetica di ossidazione elettrochimica di un alcol, però, è più lenta rispetto a quella dell'idrogeno, per la presenza di molti processi a cascata altamente energetici, comportando così delle prestazioni inferiori in termini di potenza prodotta dalla cella a combustibile.

Normalmente le DAFC utilizzano, come elettrolita, una membrana polimerica a scambio protonico, catalizzatori con un alto contenuto di Pt e sue leghe con altri metalli, come Ru, Rh, Sn e come combustibile delle soluzioni acquose dell'alcol. In questi sistemi l'ossidazione degli alcoli produce intermedi carbonilici che possono interagire fortemente con la superficie del catalizzatore; per impedire il fenomeno dell'avvelenamento, oltre al Pt, vero centro catalitico della reazione, sono presenti anche altri metalli per favorire il desorbimento di queste specie carboniliche dalla superficie.^(15,62,68)

Il tipo di catalizzatore utilizzabile dipende anche dall'elettrolita usato, perché da questo dipende il pH della soluzione del combustibile. Ad esempio, in ambiente acido è impossibile l'impiego di metalli della prima serie di tran-

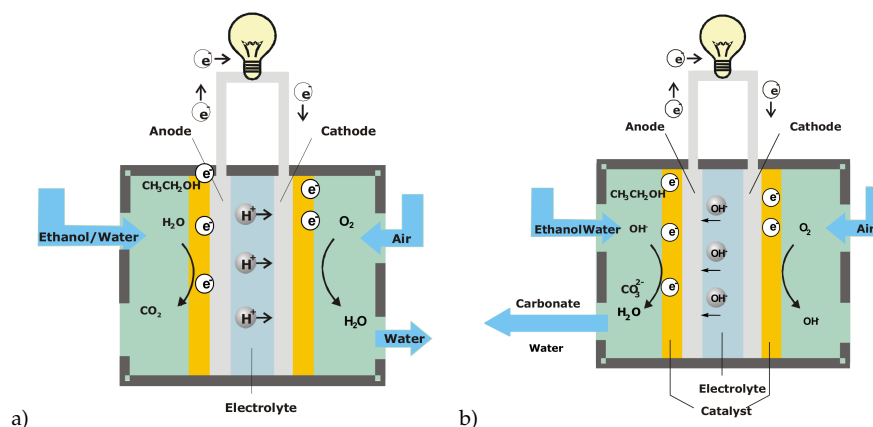


Figura 4: Schema di funzionamento di una cella a combustibile alimentata con etanolo
a) in ambiente acido, *b)* in ambiente basico.

sizione, perché la loro ossidazione può portare alla dissoluzione del catalizzatore e quindi sono utilizzati solo metalli nobili, invece, in ambiente basico i metalli non nobili tendono a produrre ossidi insolubili e possono esser utilizzati negli elettrocatalizzatori.

Infine, da un punto di vista elettrochimico, le cinetiche di reazione di ossidazione degli alcoli sono genericamente più rapide in ambiente basico rispetto a quello acido.^(15,62)

1.5.1 Gli elettrocatalizzatori

Gli elettrocatalizzatori per DAFC, schematizzati in figura 5, sono genericamente composti da tre elementi:⁽⁶⁴⁾

Catalizzatore. È composto da particelle metalliche con un diametro medio dell'ordine di qualche nanometro. Il metallo più usato è il Pt per le sue note attività catalitiche, ma è facilmente avvelenabile dall'interazione con intermedi carbonilici derivanti dall'ossidazione degli alcoli. Spesso, quindi, sono introdotti anche altri metalli, come Ru, Rh Sn e altri, a formare delle leghe per favorire il desorbimento di queste specie dalla superficie del platino.

Supporto conduttivo. Le particelle metalliche sono genericamente disperse su un supporto con un'alta area superficiale, un'alta conducibilità elettronica e una porosità tale da favorire sia la diffusione della soluzione del combustibile verso le particelle sia per ottimizzare e stabilizzare i siti catalitici. Genericamente sono utilizzati dei supporti grafittici amorfi detti Carbon Black, tra i quali il più diffuso è il Vulcan XC-72. L'insieme del catalizzatore e del supporto conduttivo compongono l'elettrocatalizzatore.

Mezzo diffusivo. Gli elettrocatalizzatori non possono esser utilizzati tal

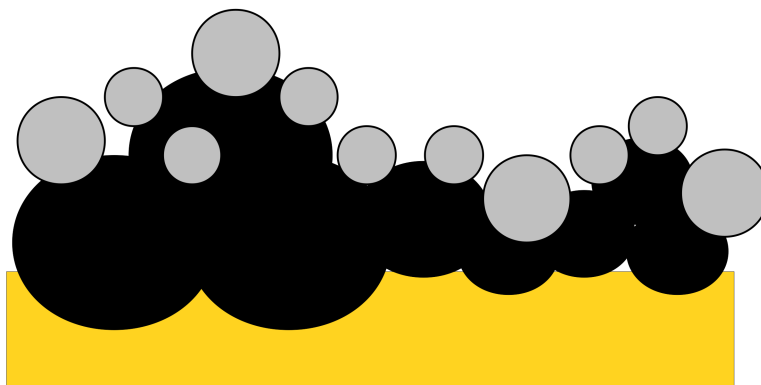


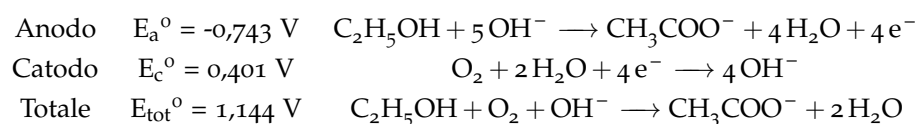
Figura 5: Schema di un classico elettrocatalizzatore per DAFC in cui sono mostrate le particelle metalliche, in grigio, il supporto conduttivo, in nero, e il mezzo diffusivo in giallo.

quali, ma devono esser depositati su un supporto che conferisca una certa resistenza meccanica al sistema e che faciliti la diffusione dei reagenti e dei prodotti, la conducibilità elettronica e del calore prodotto localmente dalle reazioni. Genericamente i supporti più utilizzati sono il carbon paper, carbon cloth e il Nickel foam.

1.6 SCOPO DI QUESTA TESI

Il largo impiego di Platino per produrre gli elettrocatalizzatori è un problema rilevante nel campo delle DAFC, dato che è un metallo molto costoso, di scarsa reperibilità e, al lato anodico, tende ad avvelenarsi interagendo con gli intermedi carbonilici delle reazioni di ossidazione degli alcoli.^(8,68,87) In questa tesi, quindi, sono stati sintetizzati elettrocatalizzatori anodici nei quali il Platino è stato sostituito con il Palladio, che è sempre un metallo nobile ma meno costoso, più facilmente reperibile e più selettivo, in ambiente basico, per la l'ossidazione selettiva di alcoli nei corrispondenti acidi carbossilici. È noto, infatti, che il Palladio in ambiente basico non presenta gli stessi problemi di avvelenamento durante l'elettroossidazione degli alcoli perché, a pH superiore a 12, non è attivo nei confronti della rottura del legame C–C, effettuando così una ossidazione parziale e selettiva del combustibile.^(16,17)

Le semireazioni di riferimento per quanto riguarda l'etanolo diventano:



L'ambiente alcalino, inoltre, aumenta la cinetica sia della reazione di ossidazione degli alcoli sia di quella di riduzione dell'ossigeno, migliorando così le prestazioni della DAFC rispetto all'ambiente acido.

Ultimo e non trascurabile vantaggio legato all'ambiente basico è il possibile impiego di metalli non nobili negli elettrocatalizzatori. Sono stati quindi sintetizzati degli elettrocatalizzatori per la riduzione dell'ossigeno utilizzando come precursori dei complessi di ftalocianina con Ferro e Cobalto supportati su Ketjen Black.⁽¹²⁾

In queste condizioni, quindi, un alcol può esser ossidato selettivamente nel suo corrispondente acido carbossilico, che spesso rappresenta per l'industria un prodotto con un maggiore valore commerciale. È quindi possibile osservare una DAFC come un reattore chimico, mediante il quale non solo è realizzata una trasformazione selettiva dei reagenti nel prodotto desiderato, ma è anche prodotta energia elettrica. Questo sistema, quindi, è capace di realizzare in modo innovativo e interamente *sostenibile*, un processo industriale altrimenti costoso e inquinante, come ad esempio la produzione di acido acetico.

È possibile operare, inoltre, un trasferimento di conoscenze acquisite nello sviluppo delle DAFCs per realizzare degli elettrolizzatori per la produzione di idrogeno. Sono stati testati, quindi, gli stessi elettrocatalizzatori anodici impiegati nelle DAFC, in elettrolizzatori di tipo PEM e AE, accoppiando la reazione di ossidazione parziale di etanolo con la reazione di evoluzione di idrogeno. In questo caso, la selettività della reazione di ossidazione permette la trasformazione di energia elettrica in idrogeno con un dispendio energetico circa un terzo rispetto ad un tradizionale elettrolizzatore ad acqua, rispondendo così alla necessità di una diminuzione della produzione di idrogeno per elettrolisi.

Infine, nell'ottica di impiegare nuovi sistemi catalitici per una trasformazione selettiva degli alcoli e per la produzione di energia elettrica, è stato realizzato per la prima volta un elettrocatalizzatore anodico per DAFC, composto da un complesso organometallico. L'uso di queste molecole negli elettrocatalizzatori potrebbe permettere una notevole riduzione del carico metallico grazie alla catalisi *single-site*, inoltre, offrono la possibilità di effettuare trasformazioni dei combustibili con una selettività controllata anche da un'opportuna architettura molecolare.

2 | MULTI WALLED CARBON NANO TUBE

2.1 INTRODUZIONE

Gli elettrocatalizzatori per *Fuel Cell* (FC) sono genericamente composti da particelle di dimensioni nanometriche di metalli nobili, come ad esempio Platino o leghe del Platino con Rutenio o Stagno, depositate su supporti carboniosi conduttivi. Questo supporto riveste un ruolo importante sia nel controllo delle dimensioni delle particelle, sia nella prestazione complessiva del sistema. Esistono vari supporti utilizzabili, tutti genericamente composti da carbonio grafitico amorfo, con diverse caratteristiche di area superficiale e conducibilità elettronica, ma negli ultimi anni hanno richiamato molto attenzione l'utilizzo dei nanotubi di Carbonio grazie alle loro peculiarità.

La scoperta dei nano tubi di Carbonio (*Carbon Nano Tubes*, CNTs) è genericamente attribuita a Sumio Iijima per il suo lavoro del 1991.⁽⁴³⁾ Queste strutture, però, erano già state osservate in precedenza, anche se non ne era stata apprezzata l'importanza.⁽⁷⁵⁾ In particolare L. V. Radushkevich e V. M. Lukyanovich nel 1952 riportano in un articolo sul *Soviet Journal of Physical Chemistry* alcune immagini TEM riconducibili a dei CNTs.

I CNTs sono una forma allotropica del Carbonio e possono esser considerati come dei fullereni allungati in una direzione. Idealmente è possibile formare queste strutture a partire da un foglio di grafene ripiegato su se stesso a formare un cilindro, come mostrato nella figura 6b; è quindi possibile distinguere cilindri singoli (*Single Walled Carbon Nano Tube*, SWCNT) o più cilindri coassiali (*Multi Walled Carbon Nano Tube*, MWCNT). La superficie è composta essenzialmente da esagoni e si possono ottenere tre arrangiamenti possibili secondo il vettore di reticolo (figura 6a): a poltrona (*armchair*), a zigzag e chirale. Queste strutture, comunque, non sono esenti da difetti: zone composte da pentagoni, ettagoni o strutture fullereniche emergenti dal nanotubo, che ne possono modificare alcune proprietà. La conducibilità elettronica dei SWCNTs, ad esempio, è strettamente legata al vettore di reticolo, passando da una conduzione tipica di un semiconduttore di tipo p fino a quella metallica.^(37,60,73,84) I MWCNTs, invece, presentano sempre una conducibilità elevata (circa $4 \times 10^9 \text{ A cm}^{-2}$, 1000 volte quella del rame).^(28,34) Gli atomi di carbonio nei CNTs non sono soltanto ibridi sp^2 , come nel grafene, ma presentano anche una componente sp^3 che produce un piegamento dei legami e quindi la struttura cilindrica, perciò agli orbitali π partecipa una componente di

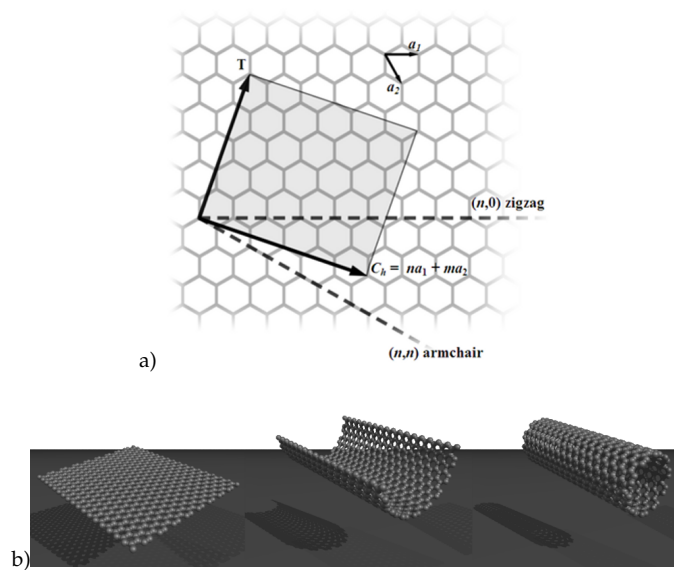


Figura 6: a) Rappresentazione del vettore di reticolo C_h su un piano di grafene.
b) Rappresentazione schematica di formazione di un SWCNT di tipo *armchair*.

tipo σ che provoca un aumento della densità elettronica verso l'esterno del cilindro ed è dipendente dalla curvatura della superficie.^(21,30,60) Questa non usuale configurazione orbitale sp^2 permette la coordinazione nei confronti di metalli di transizione in complessi molecolari e influenza la formazione delle particelle metalliche, controllandone la dimensione.^(71,117) Modificazioni superficiali che comportano l'introduzione di gruppi ossigenati, genericamente dovuti a reazioni con ossidanti forti e in condizioni drastiche, aumentano le capacità coordinanti del CNT nei confronti di complessi metallici e di conseguenza il controllo sulle dimensioni e dispersione di particelle metalliche.⁽¹¹¹⁾ Tali modificazioni, inoltre, influiscono notevolmente sulle bande elettroniche e sui livelli di Fermi dei CNTs;^(28,38,55,60,95) in particolare per i SWCNT è possibile affermare che l'effetto della funzionalizzazione dipende dal tipo di conduzione nativa (semiconduttore, quasi-metallico o metallico) e può essere positiva o negativa,^(28,34) mentre per i MWCNTs la funzionalizzazione produce sempre un aumento della conducibilità elettronica.⁽⁵⁵⁾

Tutte queste caratteristiche hanno reso i CNTs degli ottimi supporti per particelle metalliche, le cui applicazioni sono nei campi più disparati e in particolare in elettrocatalisi, soprattutto nel settore delle celle a combustibile (FC).⁽⁵⁸⁾ In quest'ultimo campo, infatti, il supporto deve rispondere ad alcune caratteristiche quali:

- alta conducibilità elettronica;
- alta mesoporosità, per permettere un'alta dispersione delle particelle

metalliche;

- una morfologia adatta a ottimizzare e stabilizzare i siti catalitici;
- una buona idrofobicità per rimuovere l'acqua e aumentare il trasporto di massa.

Una rapida comparazione con il supporto carbonioso più utilizzato, il Vulcan XC-72R (conducibilità 4 S cm^{-1} , area specifica $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), dimostra come i CNTs non solo rispondono a tutte queste richieste, ma presentano una conducibilità e una porosità nettamente superiori. Non solo, la formazione di gruppi polari sulla superficie influenza notevolmente anche la bagnabilità e la idrofobicità: i CNTs non trattati sono idrofobi mentre quelli modificati sono più idrofilici. I metodi più utilizzati per questo trattamento sono reazioni di ossidazioni condotte con una varietà di reagenti come HNO_3 , acqua regia, H_2SO_4 , OsO_4 , $\text{HF}-\text{BF}_3$ o KMnO_4 ⁽⁸⁵⁾, ognuno porta a una produzione diversa di funzionalità carboniliche e carbossiliche fino anche alla rottura della parete del CNT.

In letteratura sono presenti numerosi articoli e brevetti sull'uso nelle celle a combustibile di elettrocatalizzatori supportati su SWCNT o MWCNT, a cui sono attribuiti tre vantaggi principali:

- La possibilità di aumentare la dispersione delle particelle metalliche, quindi l'area elettrochimicamente attiva, rispetto al Vulcan XC-72R in cui le particelle possono penetrare all'interno delle microporosità riducendo il numero di siti attivi.
- Un migliore trasporto di massa dato dalla peculiare mesoporosità formata dal reticolo tridimensionale.
- L'altissima conducibilità elettronica.

La produzione dei CNTs è effettuata soprattutto con la scarica ad arco,⁽⁴³⁾ l'ablazione con laser⁽³⁶⁾ e la deposizione chimica di vapori,⁽⁴⁷⁾ ma esistono altre tecniche come la pirolisi di plastiche,⁽²⁴⁾ la sintesi per combustione⁽⁷⁹⁾ e altre ancora. Oltre al processo di produzione, particolare rilevanza è occupata dal processo di purificazione effettuata prima con l'ossidazione parziale del carbonio amorfo e successivamente con la rimozione del catalizzatore con acidi minerali; il problema fondamentale, infatti, delle varie tecniche è il controllo sulla selettività della reazione di formazione dei CNTs.

La tecnica di *scarica ad arco* è basata sulla formazione di un arco elettrico tra due elettrodi di grafite posti a distanza ravvicinata (circa 1 mm) in atmosfera inerte di He o Ar e a pressione ridotta (tra 5 e 70 kPa). La scarica produce un plasma ad alta temperatura (circa 3000 °C) che scalda la grafite degli elettrodi inducendo un rapido processo di sublimazione e condensazione con formazione dei CNTs e di altri sottoprodotti carboniosi.

La tecnica di *ablazione laser* è simile alla scarica ad arco: una sorgente laser riscalda ad alta temperatura un bersaglio di grafite in atmosfera inerte, riproducendo così lo stesso processo di sublimazione e condensazione.

La tecnica di deposizione di vapori, dall'inglese *chemical vapor deposition* (CVD), è essenzialmente una reazione di deidrogenazione termica di composti organici (alcoli o idrocarburi) in presenza di catalizzatori metallici (Ni, Fe, Co) ed è utilizzata nelle varianti: a letto fisso, a letto fluido, aerosol, catalizzatori galleggianti e metodi in combinazione anche con le tecniche viste in precedenza. La tecnica CVD prevede due passaggi fondamentali: la preparazione del catalizzatore e la reazione vera e propria. I catalizzatori sono genericamente delle particelle metalliche dalle dimensioni nanometriche e sono prodotti genericamente con approcci *sol-gel*, impregnazione, coprecipitazione o con precursori metalloorganici (MO); quest'ultimo metodo, in particolare, è positivamente utilizzato con il *Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition* (FB-CVD) perché permette la produzione *in situ* del catalizzatore, infatti molti composti organometallici presentano una buona volatilità, per sublimazione o evaporazione, e sono facilmente degradabili per ossidazione termica producendo particelle di dimensioni nanometriche.

L'apperacchiatura per la realizzazione di un processo FB-CVD è schematizzato in figura 7, essenzialmente si tratta di un forno in posizione verticale con un flusso controllato dei gas in entrata, così da sospendere le particelle del catalizzatore nel gas di trasporto.

Il meccanismo di crescita dei CNTs non è ancora ben chiaro, ma l'ipotesi più accreditata in letteratura prevede:

- Decomposizione degli idrocarburi sul sito catalitico della particella di metallo producendo idrogeno e carbonio.
- Diffusione degli atomi di C nelle particelle metalliche.
- Saturazione della soluzione e precipitazione degli atomi di C dalla superficie metallica con formazione dei CNTs.

In questo lavoro è stato deciso di utilizzare i MWCNTs, come supporto per gli elettrocatalizzatori, prodotti grazie alla tecnica MO-FB-CVD con catalizzatore $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ prodotto dalla decomposizione del $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Dopo purificazione, i MWCNTs sono stati funzionalizzati superficialmente per poter ottenere un migliore controllo sulla dimensione e distribuzione delle particelle metalliche. La sintesi e caratterizzazione degli elettrocatalizzatori *Pd/MWCNT* e *PtRu/MWCNT* sono state eseguite in collaborazione con il gruppo del prof. P. Serp del *Laboratoire de Chimie de Coordination* del CNRS di Toulouse.

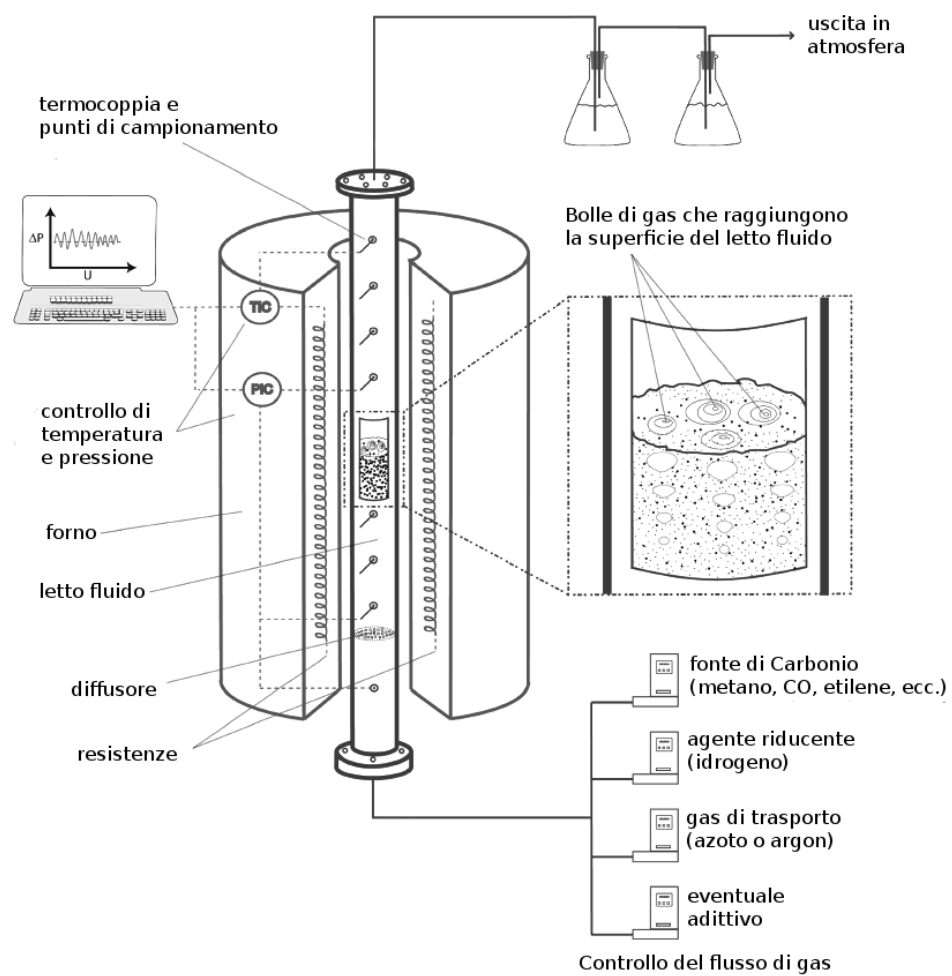


Figura 7: Schema dell'attrezzatura per FB-CVD.

2.2 PARTE SPERIMENTALE

2.2.1 Sintesi di MWCNT

I MWCNTs sono stati preparati secondo la metodica catalitica MO-FB-CVD.^(10,98) Nella colonna di reazione sono stati introdotti 0,5 g del catalizzatore Fe/Al₂O₃ (4 % w:w) e riscaldati in un flusso di H₂/N₂ 1 20/ 160 sccm fino a 700 °C, quindi è stato tolto l'azoto e introdotto etilene. Dopo circa 30 min è stato lasciato raffreddare a temperatura ambiente in atmosfera di N₂. I nanotubi ottenuti (circa 10 g) sono stati purificati, per eliminare il catalizzatore, in circa 1 l di acido solforico (H₂SO₄ 50 % v:v) a 120 °C per circa 2 h, sotto vigorosa agitazione meccanica. Una successiva analisi ICP-AES ha rilevato una presenza residua di Fe intorno al 3 % w:w. I nanotubi sono stati poi modificati superficialmente per trattamento con circa 500 ml di acido nitrico concentrato (HNO₃ 65 % w:w) a 120 °C per circa 8 h sotto vigorosa agitazione meccanica. Il contenuto percentuale di ossigeno è di circa 7 % ed è stato stimato mediante tecnica XPS.

2.2.2 Sintesi di Pd/MWCNT

A una sospensione di 1 g di MWCNT in 50 ml di THF sono stati aggiunti altri 50 ml di una soluzione in THF di 0,25 g di Pd₂(dba)₃. Tale sospensione è lasciata sotto agitazione magnetica per 3 giorni a temperatura ambiente. La parte solida è stata filtrata, macinata e trattata in un forno al quarzo a 200 °C per 4 h in flusso di idrogeno di 100 sccm. Il prodotto finale è prelevato e mantenuto in atmosfera inerte di azoto. L'analisi ICP-AES ha indicato un contenuto di Pd di circa 3,8 % w:w.

2.2.3 Sintesi di PtRu/MWCNT

Una sospensione di 2 g di MWCNT in 65 ml di toluene disaerato con azoto è sonicata per circa 1 h e successivamente vengono aggiunti 1,0 g di Ru(COD)(COT) e 0,7 g di Pt(CH₃)₂(COD). Alla sospensione, mantenuta a 110 °C, è fatto gorgogliare idrogeno per un giorno. In seguito viene allontanato il solvente sotto vuoto e il solido è calcinato in aria per 3 h a 300 °C e successivamente trattato con idrogeno (100 sccm) a 300 °C per 2 h. L'analisi ICP-MS indica un contenuto metallico di Pt 4,5 % w:w e di Ru 2,5 % w:w.

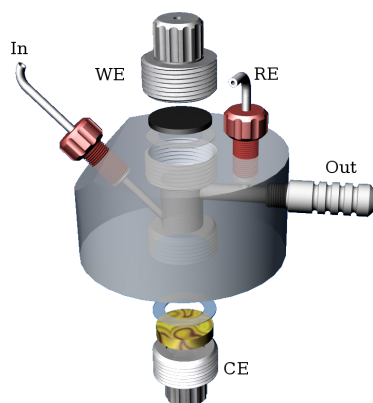


Figura 8: Rappresentazione dell'apparato realizzato per lo studio in semi-cella dei catalizzatori. *In*: entrata della soluzione; *Out*: uscita della soluzione; WE: elettrodo di lavoro; CE: contro elettrodo; RE: elettrodo di riferimento.

2.2.4 Caratterizzazione spettroscopica

La caratterizzazione spettroscopica è basata su immagini TEM (*Transmission Electron Microscopy*), effettuate con uno strumento JEOL JEM 1011 operante a 100 kV, e su misure *X Ray Powder Diffraction* (XRPD) ottenuti con uno strumento Bruker D8 operante con radiazione K_{α} del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) in un intervallo tra $2,5$ e $80,0^{\circ}$ con una velocità di acquisizione di $0,030^{\circ} \text{ s}^{-1}$.

2.2.5 Caratterizzazione elettrochimica

Per la caratterizzazione elettrochimica in semi-cella è stato usato un potenziostato Parstat 2277 della Princeton Applied Research. È risultato necessario, inoltre, la realizzazione di un apparato per cambiare la soluzione del combustibile in atmosfera inerte di N_2 . La cella, mostrata in figura 8, è composta da un cilindro di Kelef (diametro interno 7,2 mm ed esterno di 50 mm) con un volume interno di circa 1 ml. L'elettrodo di lavoro (WE) è composto da un disco di *Glassy Carbon* (GC), prodotto dalla Sigradur avente un'area di $0,867 \text{ cm}^2$, su cui viene depositato una sospensione del catalizzatore. Il contro elettrodo (CE) è composto da una lamina di oro posta al capo opposto del cilindro rispetto al WE. La soluzione è inserita all'interno della cella da un'entrata posta vicino al WE, mentre l'uscita si trova vicino al CE e sulla quale è interfacciato l'elettrodo di riferimento (RE) del tipo $Ag|AgCl|KCl_{sat}$, in modo da minimizzare eventuali inquinamenti da ioni Cl^{-} e comunque essere posizionato a una piccola distanza dal WE, così da diminuire eventuali resistenze non compensate. La soluzione, precedentemente disaerata, è mantenuta in un contenitore Pyrex sotto atmosfera di N_2 e fatta passare nella cella applicando una piccola sovrappressione nel serbatoio.

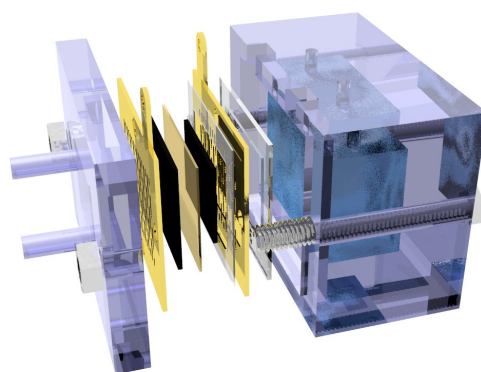


Figura 9: Schema esploso di una DAFC passiva.

La sospensione del catalizzatore (*ink*) depositata sul WE è stata preparata in un contenitore di plastica da 5 ml in cui sono stati aggiunti circa 45 mg del catalizzatore, 1,01 g di acqua bidistillata, 65 mg di KOH (99,99 % Sigma-Aldrich), 0,5 g di etanolo (98,9 % Fluka) e 0,37 g di una soluzione al 5 % in acoli della resina a scambio ionico Nafion[®]. La sospensione è poi sonicata per 30 min in un bagno a ultrasuoni Brason 3200. Le sospensioni sono state preparate immediatamente prima del loro utilizzo nelle misure elettrochimiche. La quantità di metallo sull'elettrodo è valutata dalla pesata della sospensione depositata sopra il disco di GC.

2.2.6 Realizzazione di una DAFC passiva

Sono stati realizzati delle celle monoplanari per *Direct Alcohols Fuel Cells* (DAFCs) di tipo *passivo*, nelle quali la soluzione di combustibile nel serbatoio, il cui volume è approssimativamente di 15 ml, è statica (vedi figura 9). La struttura della cella è realizzata in plexiglas, mentre i collettori sono di acciaio inox dorato. Come catodo è stato usato un catalizzatore a base di Fe e Co supportato su KetjenBlack⁽¹²⁾ e spalmato su *carbon cloth* W1S1005 (CeTech). La membrana a scambio anionico utilizzata è la Aoo6 prodotta dalla Tokuyama. L'elettrodo anodico è realizzato spalmando su una lamina di 5,13 cm² di *Nickel foam* una pasta composta sospendendo circa 150 mg del catalizzatore Pd/MWC-NT, per ottenere un carico metallico sull'elettrodo di circa 1 mg cm⁻², nella minima quantità di acqua (circa 300 mg). La caratterizzazione elettrochimica della DAFC passiva è stata effettuata con un potenziostato - galvanostato a 4 canali BT2000 (5 A) della Arbin.

2.2.7 Realizzazione di una DAFC attiva

Un cella DAFC è detta *attiva* se presenta un flusso di combustibile nello scomparto anodico. Tutta l'attrezzatura per questo tipo di celle, schematizzata in figura 10a, è stata comprata dalla Scribner Associates, compresa la stazione di prova modello 850e (immagine 10b). Con il catalizzatore anodico Pd/MWCNT sono stati realizzati esperimenti in ambiente basico, quindi come catodo è stato nuovamente usato il catalizzatore a base di Fe e Co supportati su KetjenBlack⁽¹²⁾ spalmato su carbon cloth W1S1005 della CeTech e come membrana a scambio anionico la Tokuyama Aoo6. L'anodo è stato realizzato spalmando su una lamina di 5 cm² di Nickel foam una pasta composta da circa 150 mg di catalizzatore, per ottenere un carico metallico sull'elettrodo di circa 1 mg cm⁻², verificato per pesata, e circa 75 mg di una sospensione di PTFE al 10 % w:w, in modo da avere un contenuto di legante pari a circa il 5 % w:w. In questo caso si è preferito l'uso di un legante per conferire all'elettrodo una necessaria resistenza meccanica. I combustibili impiegati all'anodo sono stati delle soluzioni acquose di metanolo (10 % w:w), etanolo (10 % w:w) o glicerolo (5 % w:w) in KOH al 10 % w:w con un flusso di circa 4 ml/min. Al catodo è stato inviato ossigeno con un flusso di circa 200 ml/min.

Con il catalizzatore PtRu/MWCNT sono stati eseguiti esperimenti in ambiente acido, quindi usando la membrana Nafion[®] e come catodo Pt/C (30 % w:w) della E-TEK disperso in una soluzione al 25 % w:w di Nafion[®] in alcoli e poi spalmato sul carbon cloth. L'anodo è stato preparato allo stesso modo con il PtRu/MWCNT. Il carico metallico risultante sugli elettrodi è stato valutato per pesata rispettivamente in 0,7 mg cm⁻² per l'anodo e 2,0 mg cm⁻² per il catodo. Come combustibile è stata utilizzata una soluzione di metanolo (10 % w:w) in 0,5 mol l⁻¹ di H₂SO₄ con un flusso di 1,5 ml/min, al catodo è stato usato un flusso di ossigeno di circa 200 ml/min.

2.2.8 Analisi di soluzione esauste

Al termine delle prove di durata, sono state prelevate le soluzioni esauste del combustibile e sono state analizzate via ¹³C-{¹H}-NMR e cromatografia ionica (IC) per una determinazione quali- e quantitativa.

L'analisi ¹³C-{¹H}-NMR è stata condotta con uno strumento Bruker Avance DRX-400 e i segnali riferiti al TMS. Sono state inoltre condotte delle rette di calibrazione per una determinazione semi-quantitativa dei prodotti di ossidazione utilizzando come standard interno 1,4-diossano.

L'analisi quantitativa mediante IC è stata condotta sullo strumento Metrohm 761 compact equipaggiato con una colonna per acidi organici Metrosep; come eluente è stata usata una soluzione 10⁻⁴ mol l⁻¹ in CF₃COOH.

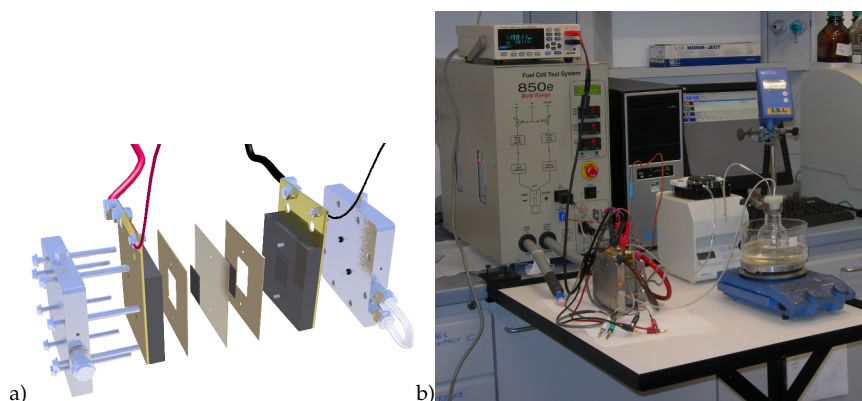


Figura 10: a) Schema esploso di una cella DAFC attiva. b) Fotografia del sistema di test.

2.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

2.3.1 Caratterizzazione spettroscopica

L'analisi TEM del catalizzatore *Pd/MWCNT* ha rivelato delle particelle ottimamente distribuite con un diametro medio di 4,3 nm, come mostrato in figura 11a. Questa ottima dispersione è probabilmente dovuta all'interazione tra i gruppi ossigenati sulla superficie dei MWCNTs e le particelle di metallo.^(6,91)

Il campione *PtRu/MWCNT* presenta una situazione diversa: il diametro medio delle particelle è maggiore (circa 5,9 nm) e la dispersione è poco uniforme e controllata, con un significativo contributo di particelle di diametro ben superiore ai 10 nm. È ipotizzabile, quindi, che in questo caso la funzionalizzazione del supporto non abbia giovato al controllo sulle dimensioni delle particelle, comunque è da sottolineare come questo campione presenti un ben più elevato contenuto di metalli depositati.⁽⁶⁾

La figura 12a mostra il profilo degli esperimenti XRPD per il *Pd/MWCNT*. I riflessi ottenuti agli angoli di Bragg di 40,10°, 46,40° e 68,80° sono facilmente attribuibili alle facce (111), (200) e (220) del reticolo *fcc* del Pd, mentre i segnali a circa 25° e 44° sono i tipici riflessi della struttura esagonale grafite del supporto MWCNT.⁽¹¹⁶⁾ La bassa intensità e la forma piuttosto allargata dei segnali relativi al Pd è in accordo con il basso carico metallico, la piccola dimensione e l'alta dispersione delle particelle osservata con le misure TEM.

L'analisi XRPD del catalizzatore *PtRu/MWCNT*, mostrata in figura 12b, presenta i riflessi caratteristici, oltre a quelli del supporto MWCNT, dei due metalli: 40,09°, 46,56°, 67,93°, 82,10° e 86,5° corrispondenti alle facce (111), (200), (220), (311) e (222) di una fase *fcc* di Pt; mentre per il Ru, di geometria esagonale, sono presenti i riflessi a 38,60°, 43,88°, 68,48° e 78,04° corrispondenti alle facce

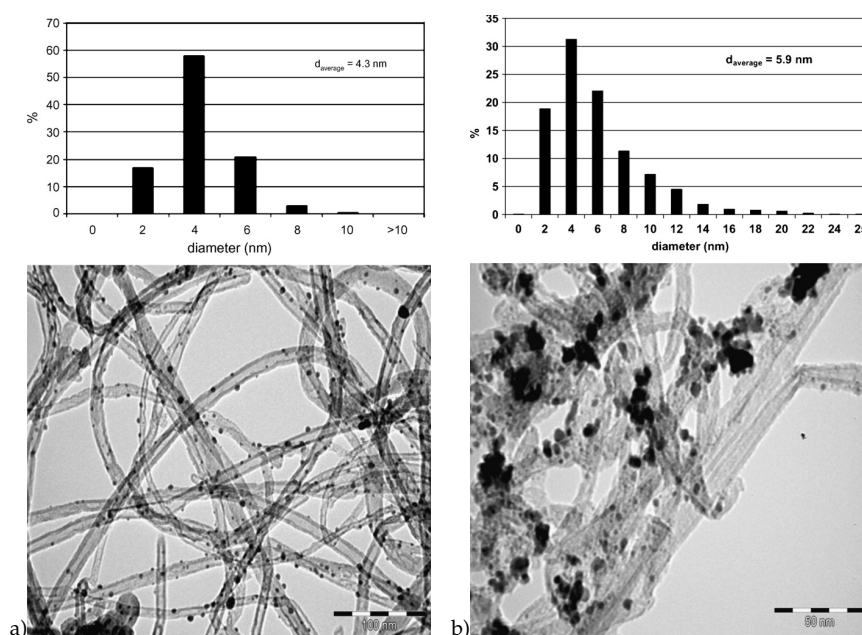


Figura 11: a) Micrografia TEM del catalizzatore *Pd/MWCNT* (scala 100 nm) e diagramma di distribuzione del diametro delle particelle metalliche. b) Micrografia TEM del catalizzatore *PtRu/MWCNT* (scala 50 nm) e diagramma di distribuzione del diametro delle particelle metalliche.

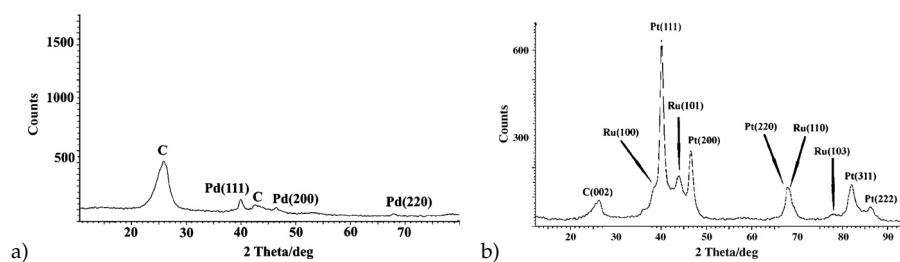


Figura 12: a) Profilo di diffrazione del *Pd/MWCNT*. b) Profilo di diffrazione del *PtRu/MWCNT*.

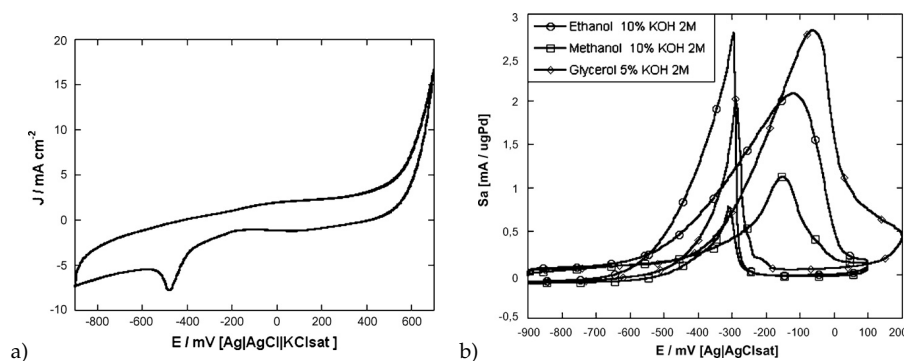


Figura 13: a) Voltammetria ciclica del *Pd/MWCNT* in soluzione KOH 2 M (quinto ciclo). Carico metallico di Pd $17 \mu\text{g cm}^{-2}$. Velocità di scansione del potenziale 50 mV s^{-1} . b) Voltammetrie cicliche al quinto ciclo di metanolo (10 % w:w), etanolo (10 % w:w) e glicerolo (5 % w:w) in KOH 2 M. Carico metallico di Pd $17 \mu\text{g cm}^{-2}$. Velocità di scansione del potenziale 50 mV s^{-1} .

(100), (101), (110) e (103). I valori di 2θ sono leggermente spostati verso valori maggiori rispetto agli elementi puri, questo però è soltanto un indizio della formazione di una lega tra i due metalli.

2.3.2 Caratterizzazione elettrochimica

Pd/MWCNT

La caratterizzazione elettrochimica del catalizzatore *Pd/MWCNT* è stata eseguita in più fasi: inizialmente è stato studiato il suo comportamento in una soluzione acquosa di KOH 2 M e successivamente con soluzioni contenenti anche metanolo, etanolo o glicerolo. Le varie misure sono state effettuate su depositi di catalizzatore, come descritto nel paragrafo 2.2.5 a pagina 21, con un contenuto di Pd pari a circa $17 \mu\text{g cm}^{-2}$.

Il voltammogramma in solo KOH 2 M, mostrato in figura 13a, presenta nella scansione di andata un picco molto allargato e poco intenso che parte da circa $-0,2 \text{ V}$, mentre nella scansione di ritorno è possibile osservare un segnale molto più stretto a circa $-0,47 \text{ V}$. Questo picco è attribuibile alla riduzione di strutture nanometriche di specie contenenti PdO, $\text{Pd}(\text{OH})_2$ o altre miste, formate nella scansione di andata. Da precedenti studi, su Pd depositato in ambiente basico, si evidenzia come l'elettrochimica di questo metallo in ambiente alcalino sia di difficile razionalizzazione data la presenza di numerose specie con diverso grado di ossidazione, (II) o (IV), e variamente ossigenate sulla superficie delle particelle.^(35,40,90,96)

L'attività elettrochimica del catalizzatore *Pd/MWCNT* nei confronti dell'ossidazione di metanolo, etanolo e glicerolo è stata valutata sempre attraverso esperimenti di voltammetria ciclica. Prima di tutto è stata valutata l'influenza

Tabella 1: Parametri elettrochimici più rilevanti per l'ossidazione di metanolo, etanolo e glicerolo con *Pd/MWCNT*.^a

Substrato	j_p (mA cm ⁻²)	Sa_p (mA/μg _{Pd})	V_p^b (V)	V_{onset}^b (V)	Tafel ^c (mV/dec)	α^c
Metanolo	19,4	1,1	-0,15	-0,55	282	0,21
Etanolo	35,1	2,1	-0,12	-0,75	249	0,24
Glicerolo	53,1	2,8	-0,08	-0,60	-	-

^a Valore medio nella scansione di tre misure.

^b Rispetto al potenziale dell'elettrodo di riferimento Ag|AgCl|KCl_{sat}.

^c Esperimento effettuato con una velocità di scansione di 5 mV s⁻¹ nell'intervallo di potenziale tra -0,5 e -0,4 V.

della concentrazione di KOH ed è risultato che la concentrazione ottimale è tra 1-1,5 M ma, dato che l'ossidazione di alcoli provoca una diminuzione del pH, è stato scelto di operare ad una concentrazione di 2 M per minimizzare questo effetto. Le concentrazioni degli alcoli utilizzati sono state del 10 % w:w per metanolo ed etanolo e del 5 % w:w per il glicerolo per evitare problemi di *cross over* attraverso la membrana. Questo passaggio di combustibile, infatti, provoca sovratensioni nella DAFC diminuendo l'efficienza energetica della cella e la perdita di combustibile per evaporazione al lato catodico.⁽⁹³⁾

Dalle misure effettuate e mostrate in figura 13b è verificabile come il catalizzatore si mostri attivo nei confronti dell'ossidazione dei tre alcoli utilizzati. In tabella 1 sono riassunti i principali parametri elettrochimici di ogni misura.

Confrontando i valori della corrente di picco (Sa_p) è possibile notare che la prestazione migliore è offerta dal glicerolo, nonostante la minore concentrazione rispetto agli altri alcoli, mentre il potenziale *onset* minore è quello relativo all'etanolo; la peggiore prestazione è stata ottenuta con il metanolo.

Osservando l'andamento di ogni singola misura voltammetrica è possibile notare una brusca diminuzione della corrente anodica oltre -0,1 V circa, che può esser attribuita alla formazione di una fase di PdO_x non attiva nell'ossidazione degli alcoli.^(35,40) Quando tale fase viene ridotta, durante la scansione di ritorno, si riforma della superficie attiva con conseguente aumento repentino della corrente misurata tra circa -0,1 e -0,6 V.^(57,106)

L'attività del catalizzatore è stata anche confrontata con alcuni valori presenti in letteratura per sistemi analoghi^(107,112), ma questi dati sono difficilmente confrontabili data l'elevata differenza di carico metallico utilizzato per condurre gli esperimenti, da in media 250 μg cm⁻² riportati in letteratura rispetto ai circa 17 μg cm⁻² usati nelle nostre misure; ciò nonostante, il catalizzatore *Pd/MWCNT* ha mostrato la più alta densità di corrente, corrispondente a circa 20 volte l'attività dei riportati in letteratura.^(107,112)

In tabella 1 sono riportati, per metanolo e etanolo, anche i valori delle pendenze dei grafici di Tafel e il relativo valore del coefficiente di trasferimento

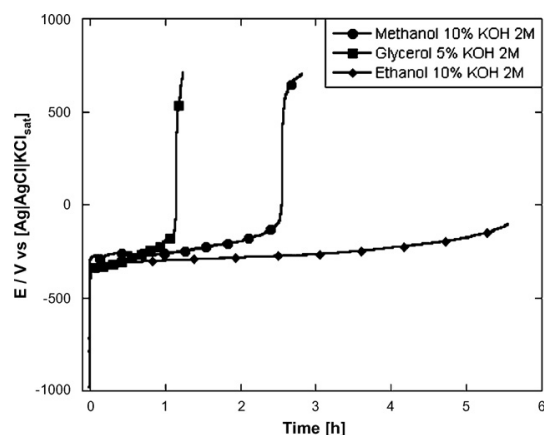


Figura 14: Tracciano cronopotenziometrico dell'ossidazione su *Pd/MWCNT* di soluzioni di metanolo (10 %w:w), etanolo (10 %w:w) e glicerolo (5 % w:w) in KOH 2 mol l⁻¹.

elettronico α . I valori ottenuti per i due alcoli da questi esperimenti sono simili, suggerendo che il meccanismo di ossidazione per i due alcol è lo stesso, così come il coefficiente α indica per entrambi uno stadio lento di reazione di tipo elettrochimico. I valori delle pendenze sono superiori a quanto trovato in letteratura per catalizzatori nanostrutturati di Pd (circa 190 mV/dec).^(88,107,112) Questo fatto è spiegabile considerando la maggiore porosità dell'area superficiale degli elettrodi, infatti, in questo caso la regione di trasferimento di carica è ridotta e le interferenze dovute al trasferimento di massa possono risultare rilevanti.^(20,88) Inoltre, l'ossidazione degli alcoli e polialcoli su catalizzatori a base di Pd può risultare complessa da un punto di vista meccanicistico, aumentando le difficoltà per una corretta comprensione dell'azione catalitica.

La stabilità del catalizzatore *Pd/MWCNT* è stata valutata attraverso esperimenti cronopotenziometrici, richiedenti una corrente costante di 3,46 mA cm⁻² e riportati in figura 14. Il tracciato relativo all'etanolo è pressochè stazionario durante il periodo di tempo della misura, con un minimo aumento della sovratensione solo dopo circa 3 h; mentre sia metanolo che glicerolo mostrano un repentino aumento del potenziale dopo poco tempo. Al termine degli esperimenti è stata prelevata la soluzione di combustibile ed analizzata attraverso cromatografia ionica e spettroscopia ¹³C-{¹H}-NMR, per cercare di spiegare queste differenze, secondo quanto descritto nel paragrafo 2.2.8 a pagina 23. Questi dati sono stati confermati dall'analisi degli esausti ottenuti in seguito dagli esperimenti di durata delle DAFC (vedi paragrafo 2.3.3 a pagina 32).

Da queste indagini è stato osservato come il catalizzatore *Pd/MWCNT* si comporti in modo diverso a seconda dell'alcol ossidato (vedi figura 15).

È possibile perciò affermare che l'elevata stabilità del catalizzatore in presenza di etanolo sia dovuta all'ossidazione selettiva e parziale ad acetato, senza la produzione di carbonato o formiato che implica la rottura del legame C-C e

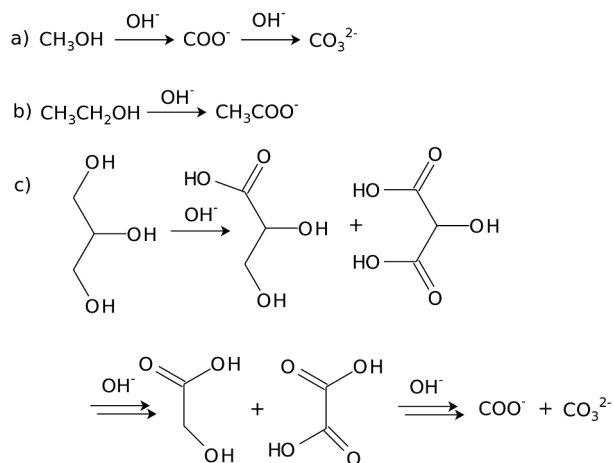


Figura 15: Schema dei prodotti di ossidazione ottenuti nelle DAFC alimentate da a) metanolo, b) etanolo, c) glicerolo.

la conseguente formazione di intermedi carbonilici. La presenza di CO come intermedio comporta, infatti, un graduale e pressoché irreversibile processo di avvelenamento del catalizzatore, data l'alta stabilità dei complessi carbonilici con i metalli nobili.^(41,57,88,103) L'aumento del potenziale osservabile nelle misure cronopotenziometriche che si verifica dopo circa 3 h è imputabile, quindi, a una serie di fattori tra cui l'incremento della viscosità all'interfaccia dell'elettrodo, che diminuisce la velocità di diffusione dell'etanolo, la diminuzione della concentrazione di OH^- all'interfase dovuta alla reazione di ossidazione e a una ricopertura di specie Pd-acetile che possono reagire con gli OH_{ads} per generare acido acetico.⁽¹⁰³⁾

L'ossidazione del metanolo, come già affermato in precedenza, presenta un elevato aumento della sovratensione già dopo circa 1 h; ciò può essere facilmente spiegato con la produzione di CO come intermedio che viene successivamente ossidato a CO_2 , rilevata come CO_3^{2-} nell'ambiente fortemente alcalino della soluzione utilizzata.

Nel caso del glicerolo la presenza di CO_{ads} può aiutare a spiegare l'aumento del potenziale durante la prova di durata dopo circa 2,5 h, ma non è sufficiente. Infatti, solo una minore frazione (tra circa 30 e 40 %) di tutti i prodotti di ossidazione comporta la formazione di CO, inoltre nella voltammetria ciclica si è dimostrato essere facilmente ossidato dal *Pd/MWCNT* con una corrente di picco j_p molto elevata, come riportato in tabella 1, anche superiore a quanto ottenuto con l'etanolo. È plausibile ipotizzare, quindi, un contributo rilevante da parte del supporto MWCNT che, nelle condizioni sperimentali, può sfavorire sia l'accesso del glicerolo verso i siti attivi di Pd sia il desorbimento dei prodotti di reazione. Il supporto utilizzato, infatti, è stato arricchito sulla superficie di specie ossigenate, rendendo così più probabili interazioni con i

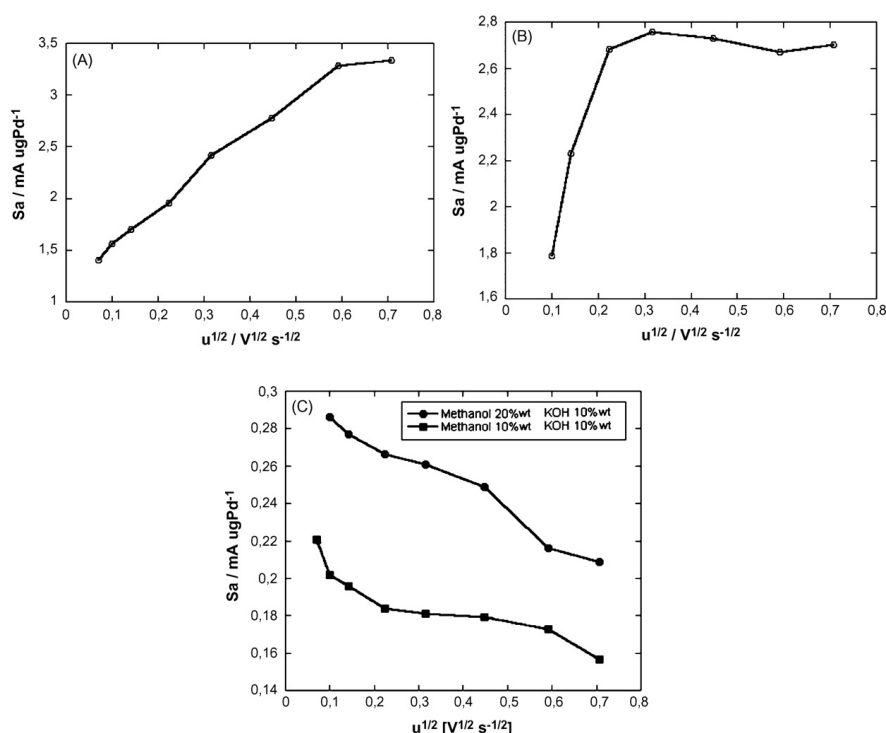


Figura 16: Grafico S_a contro $u^{1/2}$ del Pd/MWCNT con a) etanolo (10%w:w), b) glicerolo (5%w:w), c) metanolo (10%w:w o 20%w:w) in soluzioni acquose KOH 2 M. Carico metallico $17 \mu\text{g cm}^{-2}$

prodotti mediate anche via legame a idrogeno. Questa situazione, quindi, può rendere più difficoltosa la diffusione all'interno dello strato del catalizzatore e il desorbimento dei prodotti.

A conforto di questa ipotesi, e cioè determinare l'influenza del coefficiente di diffusione D sullo svolgimento della reazione, sono stati effettuati vari esperimenti voltammetrici variando la velocità di scansione e sono riportati i valori delle correnti di picco in funzione della radice della velocità di scansione, in figura 16 sono riportati in grafico i risultati delle misure effettuate. Il catalizzatore Pd/MWCNT mostra un comportamento diverso per i tre substrati considerati:

- *Etanolo* - l'andamento della curva in figura 16a è lineare per velocità di scansione fino a 350 mV s^{-1} , poi la curva diminuisce la sua pendenza tendendo verso un plateau. A velocità superiori di 350 mV s^{-1} , quindi, la reazione di ossidazione dell'etanolo sembra esser limitata da altri fattori, come ad esempio la bassa densità di siti catalitici dovuta al basso carico metallico ($17 \mu\text{g cm}^{-2}$) o alla velocità di desorbimento dell'acetato prodotto.
- *Glicerolo* - la curva del glicerolo in figura 16b mostra una zona lineare

molto ristretta, con il raggiungimento di un plateau già da 50 mV s^{-1} . In questo caso le considerazioni fatte in precedenza per l'etanolo sembrano svolgere un ruolo ancora più determinante.

- *Metanolo* - la curva in figura 16c mostra, sorprendentemente, una pendenza negativa, nonostante siano state effettuate misure con diverse concentrazioni. Apparentemente, quindi, la diffusione del metanolo nel MWCNT non sembra essere il fattore limitante, ma è la cinetica del catalizzatore a determinarne la risposta.

Il supporto, quindi, è fondamentale nel controllo della diffusione del substrato al catalizzatore; per una conferma indiretta, sono state effettuate misure analoghe, di ossidazione di metanolo, su un catalizzatore di Pd depositato su Vulcan XC-72 ed è stato verificato come in questo caso la densità di corrente sia controllata dalla diffusione dell'alcol in un intervallo tra 50 e 500 mV s^{-1} .

PtRu/MWCNT

L'attività del catalizzatore *PtRu/MWCNT* è stata valutata con un deposito sull'elettrodo, come riportato nel paragrafo 2.2.5 a pagina 21, relativo ad un carico metallico totale di $37 \mu\text{g cm}^{-2}$ (Pt $24 \mu\text{g cm}^{-2}$ e Ru $13 \mu\text{g cm}^{-2}$).

Mentre le voltammetrie cicliche di soluzioni contenenti etanolo o glicerolo hanno fornito dati molto modesti, solo la misura effettuata in una soluzione di metanolo in $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ di H_2SO_4 ha portato a risultati interessanti e sono riportati in figura 17. Nella scansione di andata è visibile un solo picco anodico di circa $2 \text{ mA}/\mu\text{g}_{\text{Pt}}$ (pari a 38 mA cm^{-2}) a circa $0,83 \text{ V}$ ed un potenziale di inizio di circa $0,3 \text{ V}$. Durante la scansione di ritorno è presente un altro picco anodico a circa $0,55 \text{ V}$ con una j_p di 27 mA cm^{-2} . Le caratteristiche mostrate da questo catalizzatore sono in linea con quanto trovato in letteratura per sistemi analoghi. (2,42,46,54,58,86,93)

La stabilità del *PtRu/MWCNT* è stata valutata attraverso misure cronopotenziometriche, con una richiesta costante di corrente di $3,46 \text{ mA cm}^{-2}$. La sovratensione della reazione aumenta molto rapidamente, arrivando a raggiungere il potenziale di ossidazione dell'acqua già dopo appena 40 min, confermando un rapido deterioramento dell'attività del catalizzatore.

2.3.3 Test in DAFC

Pd/MWCNT in sistema passivo

Sono state realizzate delle celle monopolarari passive, come descritto nel paragrafo 2.2.6 a pagina 22, assemblando insieme l'elettrocatalizzatore anodico Pd/MWCNT spalmato su *Nickel foam*, un catodo a base di nano-particelle di Fe e Co depositato su *Carbon Cloth* e la membrana a scambio anionico

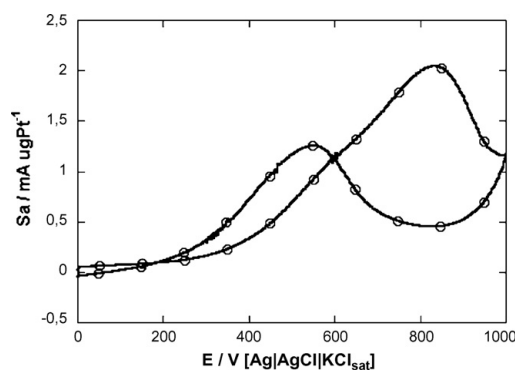


Figura 17: Voltammetria ciclica di *PtRu/MWCNT* in una soluzione 1 mol l^{-1} di CH_3OH e $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ di H_2SO_4 . Velocità di scansione 50 mV s^{-1} . Carico metallico totale $37 \mu\text{g cm}^{-2}$.

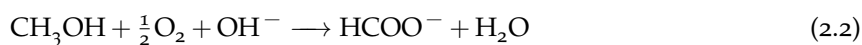
Tokuyama A006. Gli esperimenti elettrochimici, condotti a temperatura ambiente (circa $20\text{--}22^\circ\text{C}$), e sono riportati in figura 18. Dai risultati ottenuti è possibile affermare che l'etanolo presenta le migliori prestazioni, sia in termini di potenziale a circuito aperto (740 mV), sia in termini di densità di potenza ($18,4 \text{ mW cm}^{-2}$). Le prestazioni, comunque, sono in linea con quanto riportato in letteratura per gli alcoli testati. ^(26,67,102)

Gli esperimenti di durata sono stati effettuati richiedendo alle celle una corrente costante pari a 102 mA ed è stato registrato l'andamento del potenziale con il tempo fino a raggiungere una differenza di potenziale di 0 V . Le soluzioni di combustibile, una volta terminato l'esperimento, sono state prelevate e analizzate, via $^{13}\text{C}\text{--}\{^1\text{H}\}\text{--NMR}$ e cromatografia ionica (IC), per una determinazione qualitativa e quantitativa dei prodotti ottenuti, come descritto nel paragrafo 2.2.8 a pagina 23.

Dagli spettri $^{13}\text{C}\text{--}\{^1\text{H}\}\text{--NMR}$ delle soluzioni esauste, mostrati in figura 19, è visibile il solo segnale relativo all'acetato come prodotto di ossidazione dell'etanolo, confermando perciò la selettività della reazione. L'esperimento ha avuto una durata di circa $12,5 \text{ h}$ ed è risultato esser più lungo rispetto agli altri, convertendo in acetato circa il 40% di etanolo inizialmente presente nel serbatoio della DAFC (12 mmol di acetato rispetto alle $28,3 \text{ mmol}$ iniziali) secondo la reazione complessiva:



In condizioni analoghe, una cella alimentata a metanolo è riuscita a fornire corrente per circa $10,3 \text{ h}$ con una produzione di circa 3 mmol di formiato e 7 mmol di carbonato, secondo le equazioni:



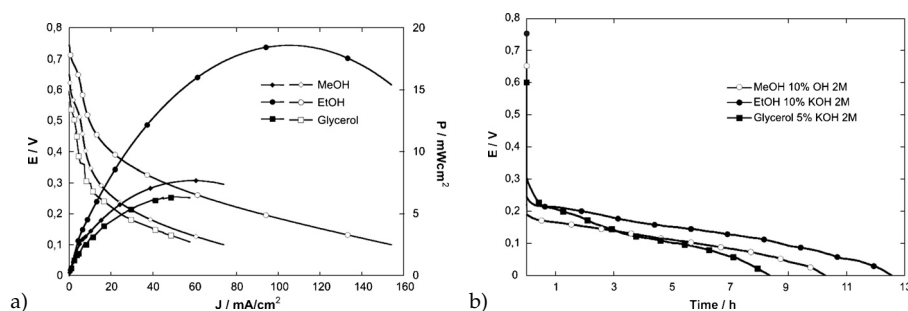
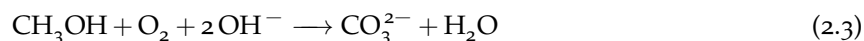


Figura 18: A) Curve di polarizzazione (velocità di scansione 5 mV s^{-1}) e di densità di potenza di DAFC passive a temperatura ambiente ($20\text{-}22^\circ\text{C}$) alimentate al catodo con ossigeno e all'anodo con soluzioni di metanolo (10 % w:w), etanolo (10 % w:w) o glicerolo (5 % w:w) in KOH 2 mol l^{-1} . B) Tracciato dell'andamento del potenziale durante esperimenti galvanostatici a 102 mA con DAFC passive alimentate con metanolo, etanolo o glicerolo.



Una DAFC alimentata a glicerolo ha fornito corrente per circa 8,4 h trasformandone circa 3,8 mmol dalle 6,8 mmol iniziali. L'analisi dei risultati ottenuti è più complessa rispetto agli altri alcoli presi in esame, data la vasta gamma di composti prodotti dalla reazione di ossidazione su *Pd/MWCNT*, come chematizzato in figura 15. È comunque possibile fornire una stima dei rapporti molari relativi tra i prodotti: glicerato 27 %, tartronato 23 %, glicolato 4 %, ossalato 15 %, formiato 9 % e carbonato 22 %.

Pd/MWCNT in sistema attivo

Le celle DAFC *attive* sono state realizzate come descritto nel paragrafo 2.2.7 a pagina 23, assemblando insieme l'elettrodo anodico con l'elettrocatalizzatore *Pd/MWCNT* spalmato su del *Nickel foam*, un catodo a base di nano-particelle di Fe e Co supportati su KetjenBlack⁽¹²⁾ e la membrana a scambio anionico della Tokuyama Aoo6. Le celle sono state alimentate con soluzioni acquose di metanolo 10 % w:w, etanolo 10 % w:w o glicerolo 5 % w:w in KOH 2 mol l^{-1} .

In figura 20 sono mostrate le curve di polarizzazione e di potenza per ogni combustibile alle temperature di 25, 40, 60 o 80°C . In un intervallo di temperatura tra 25 e 40°C è possibile notare un andamento analogo con quanto osservato per le DAFC passive; cioè la prestazione fornita con l'etanolo risulta esser superiore alle altre due. Sorprendentemente, però, a temperature superiori la situazione si capovolge: la prestazione migliore a 80°C è fornita dal metanolo (95 mW cm^{-2}), poi dal glicerolo (78 mW cm^{-2}) ed infine dall'etanolo (73 mW cm^{-2}). In particolare, la corrente dovuta alla reazione di ossidazione

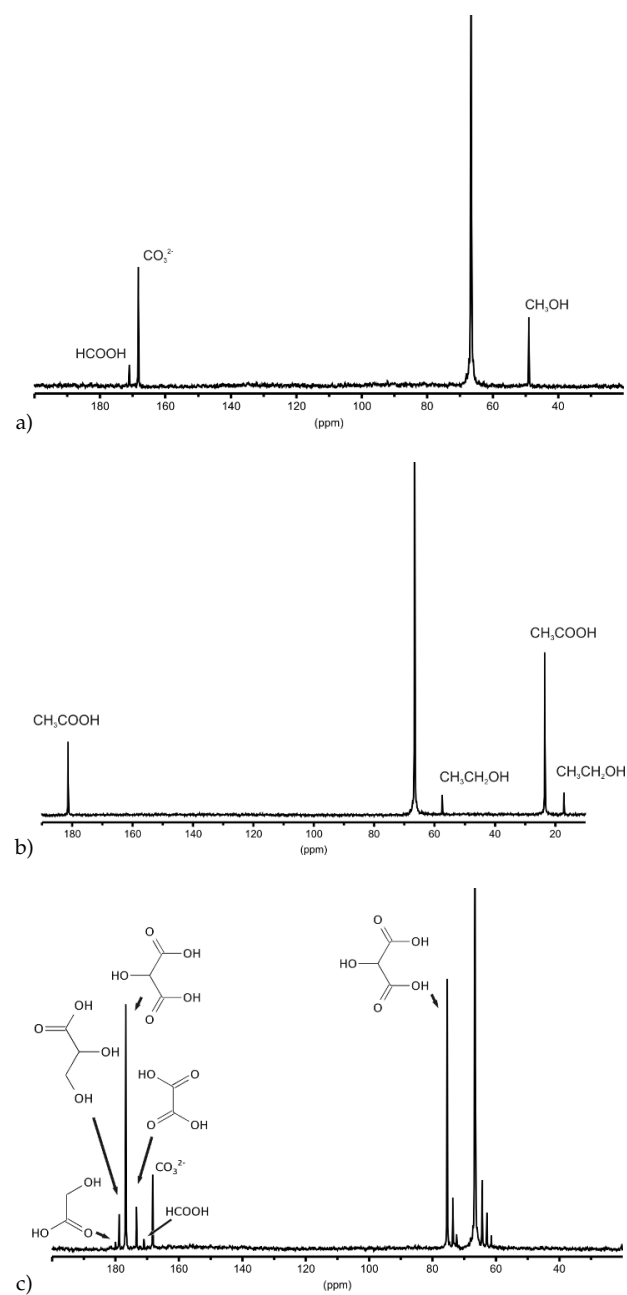


Figura 19: Spettri ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR delle soluzioni esauste dopo le prove di durata delle DAFC passive alimentate con soluzioni acquose di a) metanolo, b) etanolo e c) glicerolo.

dell'etanolo a temperature più alte è affetta da una polarizzazione di concentrazione a correnti superiori a 300 mA cm^{-2} , con conseguente diminuzione rapida del potenziale e quindi anche della potenza. Per correnti inferiori, comunque, le prestazioni dei tre alcol sono paragonabili. Cercare di spiegare questo comportamento non è facile, ma è plausibile ipotizzare un ruolo importante svolto dal supporto MWCNT nella differenziazione della diffusione attraverso di esso di ogni substrato.

L'attività del catalizzatore *Pd/MWCNT* rispetto all'ossidazione degli alcol in DAFCs attive è stata paragonata con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi. Ad esempio, Ogumi et al. hanno condotto esperimenti⁽⁶⁷⁾ con un catodo PtRu/C (carico metallico 4 mg cm^{-2}), un anodo Pt/C (1 mg cm^{-2}), una membrana Tokuyama AHA e utilizzando vari alcoli — tra cui metanolo e glicerolo — riportano valori massimi di densità di potenza pari a 6 e 8 mW cm^{-2} . Scott et al., invece, hanno utilizzato del metanolo in una cella composta da una membrana Morgane[®]-ADP della Solvay, un catodo PtRu/C (1 mg cm^{-2}), un anodo Pt/C (1 mg cm^{-2}) e ottenuto una potenza massima di circa 11 mW cm^{-2} a 60°C .⁽⁸⁶⁾ Hou et al. hanno realizzato una cella attiva ad etanolo utilizzando dei catalizzatori commerciali di PtRu/C (2 mg cm^{-2}) e Pt/C (1 mg cm^{-2}), rispettivamente come catodo e anodo, e una membrana di polibenzilimidazolo drogata con KOH: in questo caso sono riportate potenze massime di 49 mW cm^{-2} a 75°C e di 61 mW cm^{-2} a 90°C .⁽³⁹⁾

Da questi semplici paragoni è possibile affermare come la MEA realizzata con il catalizzatore *Pd/MWCNT* come anodo, la membrana Tokuyama Aoo6 e il catodo basato su ferro e cobalto⁽¹²⁾, fornisca delle prestazioni di rilievo con i vari combustibili investigati.

PtRu/MWCNT in sistema attivo

Il catalizzatore *PtRu/MWCNT* è stato impiegato per realizzare una MEA in ambiente acido, come già riportato nel paragrafo 2.2.7 a pagina 23, e quindi composta dalla membrana Nafion[®] 117, da un catodo commerciale a base di Pt/C (30 % w:w) e l'elettrocatalizzatore anodico *PtRu/MWCNT*. In figura 20d sono mostrate delle curve di polarizzazione, con la relative curve di potenza, per una cella attiva con questa MEA e operante a diverse temperature. La prestazione migliore è stata ottenuta a 80°C con una densità di potenza pari a circa 23 mW cm^{-2} con un carico metallico di circa $0,7 \text{ mg cm}^{-2}$, di cui $0,43 \text{ mg cm}^{-2}$ di Pt e $0,27 \text{ mg cm}^{-2}$ di Ru. Tale prestazione è comunque in linea con i valori di densità di potenza (tra 55 e 100 mW cm^{-2}) riportati in letteratura^(45,46,58,59) per carichi metallici tra 4 e 6 volte maggiori (tra 3 e 4 mg cm^{-2}).

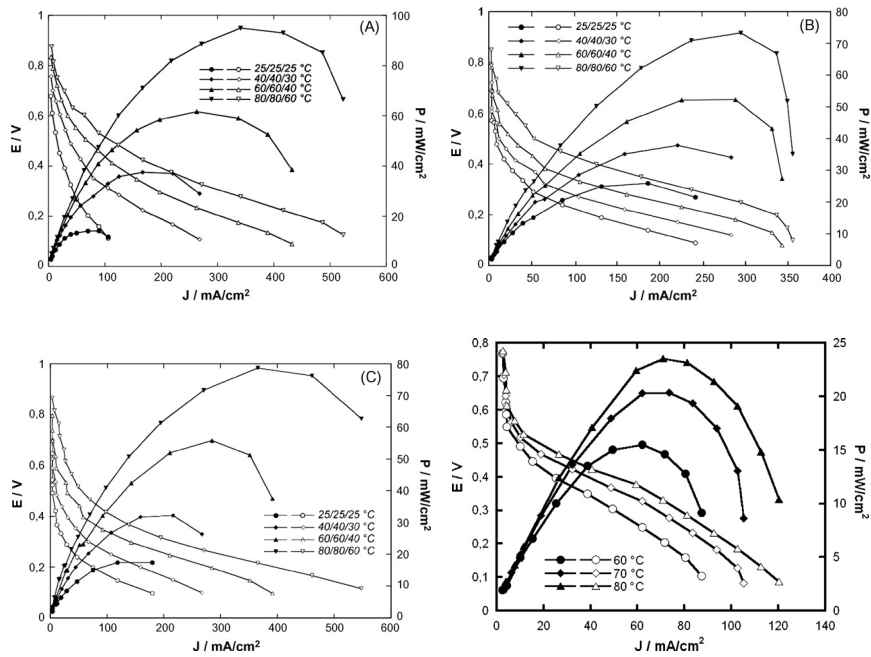


Figura 20: Curve di polarizzazione e di potenza alle temperature di 25, 40, 60 e 80 °C delle DAFC attive realizzate con *Pd/MWCNT* e alimentate da a) metanolo, b) etanolo c) glicerolo. d) Curva di polarizzazione e di potenza della DMFC attiva realizzata con *PtRu/MWCNT* alle temperature di 60, 70 e 80 °C.

2.4 CONCLUSIONI

In questa parte del lavoro sono stati sintetizzati due tipi di elettrocatalizzatori supportati su *MWCNT* e ne sono state comparate le prestazioni, sia con riferimenti di letteratura sia tra di essi, nei confronti dell'ossidazione di soluzioni di metanolo, etanolo o glicerolo.

Il catalizzatore *Pd/MWCNT*, in seguito alle misure condotte in semicella, ha mostrato un'alta attività nell'ossidazione degli alcoli investigati in ambiente alcalino con una densità di corrente massima di 2800 A/g_{Pd} con glicerolo e un minore potenziale di inizio della reazione con etanolo di circa -0,75 V rispetto all'elettrodo di riferimento Ag|AgCl|KCl_{sat}, vedi tabella 1 a pagina 27. Sono stati poi effettuati degli studi che hanno evidenziato l'influenza dei *MWCNTs* nei confronti della diffusione dei substrati verso i siti catalitici.

Con questo catalizzatore sono state realizzate delle MEA al lato anodico, un elettrocatalizzatore catodico a base di Fe e Co e una membrana a scambio anionico Tokuyama Aoo6. Le relative DAFCs, passive e attive, si sono dimostrate particolarmente attive, alle varie temperature investigate, presentando dei picchi di potenza fino a circa 95 mW cm⁻² a 80 °C. Da analisi IC e ¹³C-{¹H}-NMR è stato osservato come l'etanolo venga ossidato selettivamente ad acetato, il

metanolo formiato e carbonato, mentre il glicerolo produce una gamma ampia di prodotti tra cui il glicerato, il tartronato, il glicolato, l'ossalato, il formiato e il carbonato.

Confrontando i risultati ottenuti con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi, è possibile affermare che il catalizzatore *Pd/MWCNT* offre delle ottime prestazioni, sia in semicella che nelle DAFC, che sono frutto della combinazione tra l'alta dispersione delle particelle metalliche e le intrinseche proprietà dei MWCNTs.

Il catalizzatore *PtRu/MWCNT* è stato studiato nell'ossidazione degli alcoli in ambiente acido, mostrando però una sostanziale attività solo nei confronti del metanolo. Le prestazioni fornite sono in linea con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi.

3 | ELETTROLISI

3.1 INTRODUZIONE

Con la sottoscrizione del protocollo di Kyōto sono stati stabiliti a livello globale limiti ambiziosi per la riduzione dell'emissione di CO₂ e di altri gas serra in atmosfera con l'obiettivo di tenere sotto controllo, e possibilmente ridurre, il riscaldamento globale del pianeta.^(7,104,113) Si prevede un raddoppio della richiesta mondiale di energia entro il 2050 e questo rende ancora più problematica la realizzazione degli obiettivi e dei compiti indicati. Nel 2001, come passo fondamentale per il raggiungimento di questo traguardo, l'Unione Europea ha stabilito che la quota di energia elettrica generata da fonti energetiche rinnovabili dovrà rappresentare il 21% dell'intero consumo energetico europeo entro il 2011. A tal fine, la Commissione Europea sta allestendo una *Road Map* dell'energia rinnovabile che contiene *iniziative di ricerca, dimostrazione e progetti di prima applicazione commerciale per facilitare l'immissione sul mercato delle fonti energetiche pulite e rinnovabili*.

La possibilità di utilizzare sorgenti energetiche naturali e rinnovabili impone limiti legati alle condizioni geografiche, alla densità di popolazione e, in ultima analisi, al costo delle tecnologie necessarie per produrre *energia pulita*.^(13,14,65) Infatti, la crescita della produzione di energia da fonti rinnovabili (p. es. idroelettrica, geotermica, eolica e solare, sia termica che fotovoltaica) impone precise decisioni politiche nella scelta di strategie a lungo termine che, entro certi limiti, necessitano non solo di nuove tecnologie ma anche di nuove conoscenze scientifiche di base. Mentre esiste la necessità di espandere l'utilizzo delle tecnologie solari e/o eoliche, questa esigenza è meno stringente per quelle idroelettriche e geotermiche che, allo stato attuale sono già abbondantemente utilizzate e con margini alquanto ridotti di incremento in termini di produttività energetica. L'Italia, come altri paesi dell'area mediterranea, gode di un'insolazione notevole su base annua. La trasformazione di una frazione ancorché ridotta dell'energia di origine solare in energia direttamente utilizzabile rappresenta dunque un obiettivo possibile, se pur ambizioso.

D'altra parte, occorre puntualizzare che l'incremento di utilizzo delle energie rinnovabili richiede lo sviluppo di tecniche di immagazzinamento che facilitino una sorta di adattamento quasi simultaneo tra la generazione di energia elettrica e le fluttuazioni nella domanda. Purtroppo, l'energia di origine solare, termica e fotovoltaica, od eolica sono soggette ad interruzioni e/o flut-

tuazioni non sempre prevedibili ma comunque certe. La necessità, quindi, di immagazzinare l'energia di origine solare prodotta, per esempio, di giorno e/o d'estate, per poterla poi utilizzare nei momenti di bisogno, per esempio di notte e/o d'inverno, solleva problemi tecnologici non indifferenti che, peraltro, non sono disgiunti da problemi più puramente scientifici. Tra questi, la proposta di immagazzinare energia sotto forma di idrogeno, appare oggi una delle più promettenti e credibili, sia da un punto di vista della produzione-consumo di energia pulita che di efficienza del circuito energetico globale coinvolto nel processo.^(70,99)

Il concetto di *Economia dell'Idrogeno* emerse nel corso tra gli anni '60 e '70 in occasione delle prime crisi petrolifere.⁽¹⁹⁾ Essa prospettava l'utilizzo dell'idrogeno come mezzo per l'immagazzinamento dell'energia a medio-lungo termine o, come si definisce oggi, prevedeva il possibile impiego dell'idrogeno come vettore energetico.^(18,81) La scoperta di nuovi giacimenti di combustibili fossili, e l'incremento nella capacità di estrazione da quelli vecchi, ha sempre rinviato il problema considerando lo sviluppo di un sistema energetico basato sull'idrogeno una soluzione troppo costosa. La crescita incontrollata dei consumi di combustibili fossili, il raggiungimento ormai certo ed imminente del picco globale di estrazione del petrolio e, non ultima, la crescente consapevolezza che l'effetto serra è un fenomeno reale e che il riscaldamento globale del pianeta ne è una conseguenza incontrovertibile, hanno nell'insieme fatto crescere l'attenzione verso la necessità di progettare un nuovo sistema di *governance* a livello planetario del problema energetico e, tra le possibili soluzioni, hanno riportato in auge quella relativa allo sviluppo dell'idrogeno come vettore energetico ottimale per il superamento dall'era dei combustibili fossili.^(14,19,33,44) D'altra parte, non si deve dimenticare che processi che oggi vengono rifiutati perché ritenuti troppo costosi, potrebbero divenire competitivi, un domani, conseguentemente al prevedibile costante aumento di costo dei combustibili fossili e all'esaurirsi dei giacimenti più a buon mercato e di semplice sfruttamento. Inoltre, occorre considerare che, a fronte di una domanda energetica mondiale in crescita senza apparente controllo, sarà necessario proporre valide alternative se vorrà essere scongiurato un ricorso generalizzato all'energia nucleare.

In conclusione, ritenendo ineluttabile il declino dell'era dei combustibili fossili a buon mercato e considerando auspicabile la transizione verso un'economia basata sull'idrogeno, è di primaria importanza porre su basi solide e rigorose le fondamenta scientifiche e tecnologiche che questa scelta comporta. Occorre quindi ottimizzare e risolvere tutti gli innumerevoli problemi scientifici e tecnologici che pavimentano la *Road Map* verso lo sviluppo di una reale economia dell'idrogeno. In particolare, riguardanti: (i) metodi efficienti e non inquinanti per la produzione di idrogeno, (ii) protocolli affidabili e semplici

per il suo immagazzinamento in condizioni di efficienza energetica e di facilità di recupero commisurata alla domanda istantanea di energia e, infine, (iii) metodi efficienti per la sua conversione energetica in celle combustibile.

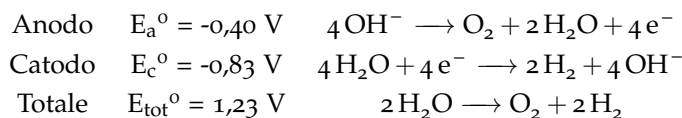
L'uso di idrogeno come combustibile in Fuel Cells (FCs) permette di ottenere energia elettrica e la produzione di solo acqua e calore come scarti, rendendo quindi possibile la riduzione delle emissioni che influenzano l'effetto serra e il clima terrestre.^(89,101) Mentre l'uso delle FCs è ancora a livello sperimentale, l'idrogeno è utilizzato quotidianamente in vari ambiti anche se l'opinione pubblica non ne è pienamente consapevole, ad esempio è stato utilizzato nel gas per usi civili nelle città agli inizi del 1900, è necessario nella produzione industriale dell'ammoniaca e di fertilizzanti sintetici, mentre oggi è presente come additivo nel metano per autotrazione.⁽³¹⁾

L'idrogeno è prodotto da una vasta serie di processi industriali, tra i quali ricopre il ruolo più importante lo steam reforming del gas naturale perché economicamente è il più conveniente, ma è possibile ottenerlo anche da processi correlati alla raffinazione del petrolio e alla produzione delle benzine; in questo modo, però, sono prodotte notevoli quantità di CO₂ aumentando i già gravi problemi di inquinamento. Il processo che può portare a una produzione di idrogeno senza l'emissione di prodotti indesiderati è la rottura della molecola di acqua effettuata attraverso un trattamento termico, ma altamente dispendioso da un punto di vista energetico, o elettrolitico. La produzione di idrogeno per via elettrolitica, rappresenta una tra le alternative più significative alla produzione dell'idrogeno da combustibili fossili ed è l'unico metodo che, tollerando fluttuazioni di elettricità, permette l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili (fotovoltaico, eolico, bio-masse, geotermico, ecc.). I metodi elettrolitici, inoltre, consentono di ottenere idrogeno puro al 99.999%.^(51,74,97,105)

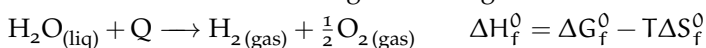
Questo processo è stato osservato per la prima volta nei primi anni del 1800 da Nicholson e Carlisle durante i loro studi sulla pila di Volta e rappresenta uno dei primi esempi di utilizzo dell'elettricità per far avvenire una reazione chimica. La tecnologia dell'elettrolisi è ormai ben consolidata e sono noti quattro tipi diversi di apparati, chiamati elettrolizzatori:

- *Elettrolizzatori acidi*. Utilizzano un elettrolita acido in soluzione.
- *Elettrolizzatori alcalini (AE)*. Utilizzano un elettrolita basico in soluzione (genericamente KOH 25 – 35 % w:w).
- *Elettrolizzatori a membrana (PEME)*. Utilizzano una membrana polimerica a scambio ionico (acido o basico) interposta tra gli elettrodi.
- *Elettrolizzatori a ossidi solidi*. Utilizzano un setto ceramico ad alta temperatura.

La tipologia più largamente diffusa è quella alcalina, che presenta un basso investimento di capitale iniziale e un alto rendimento energetico; inoltre questo ambiente permette l'uso di metalli non nobili, come il nichel, come catalizzatori agli elettrodi. Le semireazioni di riferimento sono:



Negli apparati reali, però, il potenziale realmente utilizzato è maggiore rispetto a quello reversibile ($E^0 = 1,23 \text{ V}$) a causa di sovratensioni ma anche per considerazioni termodinamiche. La richiesta energetica della reazione elettrolitica dell'acqua, infatti, è l'opposto dell'energia in gioco nel processo della sua formazione da ossigeno e idrogeno:



in cui ΔG_f^0 è la minima quantità di energia libera che è necessario fornire per far avvenire la reazione e $T\Delta S_f^0$ è la quantità di calore richiesta dal sistema. Il potenziale di equilibrio, o reversibile, della reazione è dato dall'equazione di Nernst che mette in relazione il potenziale elettrico-chimico con la variazione di energia libera:

$$E_{\text{rev}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \quad E_{\text{rev}} = \frac{\Delta G_f}{nF}$$

Se il calore $T\Delta S_f^0$ necessario, è fornito soltanto per effetto Joule del passaggio di corrente, allora è possibile definire il potenziale termoneutrale (E_{tn}) come il potenziale a cui il sistema, a una data temperatura e pressione, produce lo stesso calore assorbito dalla reazione.

$$E_{\text{tn}} = \frac{\Delta H_f}{nf} = \frac{\Delta G_f}{nf} + \frac{T\Delta S_f}{nf}$$

Quindi, se il potenziale di lavoro è inferiore a E_{tn} , e comunque superiore a E_{rev} , il calore prodotto non è sufficiente a soddisfare la richiesta energetica della cella ed il sistema tende a raffreddarsi. Mentre se il potenziale è superiore a E_{tn} sarà prodotto un surriscaldamento.

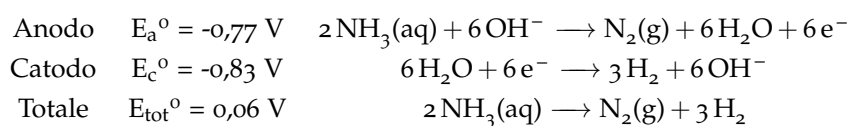
L'efficienza energetica, o termodinamica, di un elettrolizzatore è quindi definibile come il rapporto tra la quantità di energia che idealmente è richiesta dal sistema (ΔH_f^0) e quella effettivamente utilizzata. Nel valutare il giusto valore del ΔH_f^0 bisogna considerare che l'elettrolizzatore alcalino parte da una situazione iniziale in cui è presente acqua liquida, quindi è necessario tener conto del potere calorifico superiore (*Higher Heating Value*, HHV) e pari a cir-

ca 39 kWh/kg (286 kJ/mol) per l'idrogeno. Infine, l'energia consumata è data dalla somma tra l'elettricità, il calore e le perdite del sistema.

$$\eta = \frac{\Delta H_f^0}{E_{lav}nF + \text{Calore} + \text{Perdite}} = \frac{E_{tn}nF}{E_{lav}nF + \text{Calore} + \text{Perdite}}$$

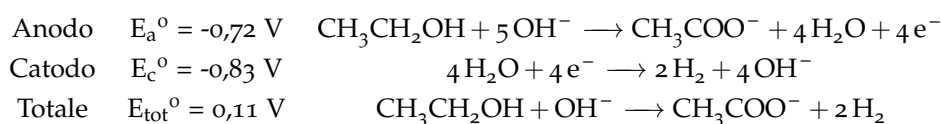
Considerando un potenziale di lavoro pari al E_{tn} tutto il calore è assorbito dal sistema e l'efficienza risulta quindi essere prossima al 100 %, ipotizzando delle perdite molto limitate. La maggiore efficienza energetica non è però correlata alla migliore produttività che è ottenibile, invece, aumentando la densità di corrente tra gli elettrodi incrementando il potenziale di lavoro fino a circa 2,0 V, con la conseguente diminuzione dell'efficienza termodinamica. Questa alta richiesta energetica è uno dei maggiori problemi presentati dall'elettrolisi, infatti, dall'idrogeno prodotto è possibile ottenere al massimo, in una cella a combustibile di tipo PEMFC, una differenza di potenziale a circuito aperto di circa 1,2 V, e ciò comporta, rispetto ad un potenziale di elettrolisi di 2 V, un'elevata perdita energetica tra la produzione di idrogeno ed il suo utilizzo.

Per diminuire questa alta richiesta energetica, dovuta principalmente all'ossidazione della molecola dell'acqua, negli ultimi anni è stato suggerito dal gruppo di G.G. Botte l'utilizzo di soluzioni di un substrato più facilmente ossidabile come soluzioni ammoniacali in ambiente basico su elettrocatalizzatori a base di Pt e Ir:^(25,105)



In questo caso, quindi, la reazione elettrolitica può iniziare con minime tensioni applicate e non prevede la produzione di scarti inquinanti; nel computo complessivo, però, è necessario considerare anche i costi della sintesi dell'ammoniaca, che avviene in presenza di idrogeno e ad alte temperature. In letteratura sono presenti altri sistemi elettrolitici che utilizzano soluzioni acquose di metanolo per alimentare elettrolizzatori a membrana a scambio protonico.^(74,97) I catalizzatori utilizzati sono gli stessi abitualmente presenti nelle celle a combustibile ad alcol diretto, quindi particelle nanometriche di Pt o PtRu che, come inconveniente, presentano un avvelenamento irreversibile dovuto agli intermedi carbonilici che si formano durante l'ossidazione dell'alcol.

In questo capitolo verrà descritto l'accoppiamento della reazione di ossidazione selettiva di etanolo ad acetato in ambiente basico, mediata da catalizzatori $Pd-(Ni-Zn)/C$ sintetizzati all'ICCOM,⁽⁹⁾ con la reazione di evoluzione di idrogeno in un elettrolizzatore con membrana polimerica a scambio anionico. Le reazioni elettrodiche di riferimento, quindi, sono:



Il potenziale necessario alla reazione è di poco superiore rispetto al sistema con ammoniaca, ma l'etanolo presenta il vantaggio di essere una risorsa rinnovabile. Inoltre, il prodotto di ossidazione non è CO_2 ma acetato, che presenta un maggiore valore commerciale rispetto all'alcol di partenza. Un sistema di questo tipo, quindi, può produrre sia idrogeno che composti carbossilici altrimenti ottenibili mediante costosi ed inquinanti processi chimici.

3.2 PARTE SPERIMENTALE

3.2.1 Sintesi del catalizzatore Pd-(Ni-Zn)/C

La sintesi dell'elettrocatalizzatore *Pd-(Ni-Zn)/C* è stata eseguita mediante la deposizione spontanea di sali di Pd(II) su una matrice spugnosa di una lega NiZn. In un pallone a tra colli da 100 ml sono stati sospesi 6,0 g di Vulcan XC-72 e 2,8 g di Zn in polvere in circa 40 ml di acqua e sonicati per circa 20 min. Alla sospensione, sotto agitazione magnetica e scaldata a circa 90 °C, è stata aggiunta velocemente una soluzione composta da 5,06 g di $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 10 ml di acqua. Istantaneamente si forma una vigorosa evoluzione di gas che diminuisce fino a scomparire dopo circa 5 min. La sospensione è lasciata in agitazione per circa 30 min e successivamente è filtrata e la parte solida è lavata varie volte con acqua calda (50 °C, 200 ml). Il solido ottenuto è sospeso nuovamente in circa 300 ml di una soluzione acquosa di NaOH 13 % w:w e tenuto in agitazione magnetica per circa 40 min, comunque fino a quando non si ha più l'evoluzione di idrogeno a causa della reazione dello Zn in ambiente basico. La parte solida è quindi filtrata e lavata svariate volte con acqua distillata fino a pH neutro. Una piccola quantità è prelevata per analizzare il contenuto dei metalli via ICP-AES: Ni 14,4 % w:w e Zn 3,4 % w:w.

Il solido ottenuto è nuovamente sospeso in circa 400 ml di acqua distillata e sonicato per circa 30 min. Una soluzione composta da 1,0 g di K_2PdCl_4 in 250 ml di acqua è aggiunta molto lentamente (in circa 3 h) alla sospensione tenuta in una vigorosa agitazione meccanica. L'ambiente di reazione è stato quindi mantenuto in blanda agitazione per la notte a temperatura ambiente. La parte solida è quindi filtrata, lavata con acqua bidistillata ed essiccata a 40 °C fino a peso costante. Resa 6,0 g; analisi dei metalli via ICP-AES: Pd 6,4 % w:w, Ni 9,7 % w:w e Zn 2,6 % w:w.

3.2.2 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione spettroscopica e elettrochimica in semicella del catalizzatore $Pd-(Ni-Zn)/C$ è stata oggetto di un precedente studio. I risultati ottenuti descrivono un materiale composto da particelle di Pd, con un diametro medio di circa 2,3 nm, disperse in una matrice di Ni-Zn e vulcan.⁽⁹⁾ Il catalizzatore si è dimostrato particolarmente attivo nell'ossidazione parziale di etanolo ad acetato in ambiente basico.⁽⁹⁾ Proprio in ragione di questa elevata attività è stato utilizzato come elettrocatalizzatore anodico negli elettrolizzatori oggetto di questo studio.

Tutti gli esperimenti sono stati effettuati con un potenziostato a 4 canali BT2000 (5A) della Arbin. Le misure di polarizzazione sono state condotte variando la corrente con una velocità di 10 mA s^{-1} fino a raggiungere una differenza di potenziale di 2,5 V. Gli esperimenti di durata sono stati condotti in condizioni galvanostatiche di 0,03 – 0,1 – 0,2 – 0,5 e 1,0 A, fino a quando il sistema ha richiesto un potenziale di 1 V.

3.2.3 Realizzazione di un elettrolizzatore PME

È stato realizzato un elettrolizzatore monoplanare a membrana polimerica utilizzando un apparato costituito da plexiglass con dei collettori di acciaio inox dorato, vedi figura 21. I due compartimenti, anodico e catodico, hanno un volume tale da poter contenere circa 15 ml di soluzione di combustibile. L'anodo è stato realizzato spalmando su una lamina di Nichel foam da $5,13 \text{ cm}^2$ una densa pasta composta da circa 100 mg del catalizzatore $Pd-(Ni-Zn)/C$, in modo da ottenere un carico di Pd di circa 1 mg cm^{-2} , e circa 50 mg di una sospensione in acqua di PTFE al 10 % w:w. Il catodo è stato realizzato spalmando su una lamina di Nichel foam da $5,13 \text{ cm}^2$ una densa pasta composta da circa 100 mg di Pt/C al 20 % della E-Tek, in modo da ottenere un carico metallico di circa 4 mg cm^{-2} , e circa 100 mg di una sospensione di PTFE al 10 % w:w. I due elettrodi sono stati poi pressati meccanicamente sulla membrana a scambio anionico Tokuyama A006.

3.2.4 Realizzazione di un elettrolizzatore alcalino AE

Due barre di acciaio inox, con estremità dorate, sono state ricoperte da una guaina di plastica per isolarle elettricamente e sono state inserite in un tappo di silicone. Come elettrodo catodico è stata utilizzata una lamina di Pt dalle dimensioni di $23 \times 23 \times 0,25 \text{ mm}$ e assicurata ai contatti dorati della barra con una vite. L'anodo è stato realizzato spalmando su una lastrina di Nickel foam $23 \times 23 \text{ mm}$ una adeguata quantità di una densa pasta di $Pd-(Ni-Zn)/C$,

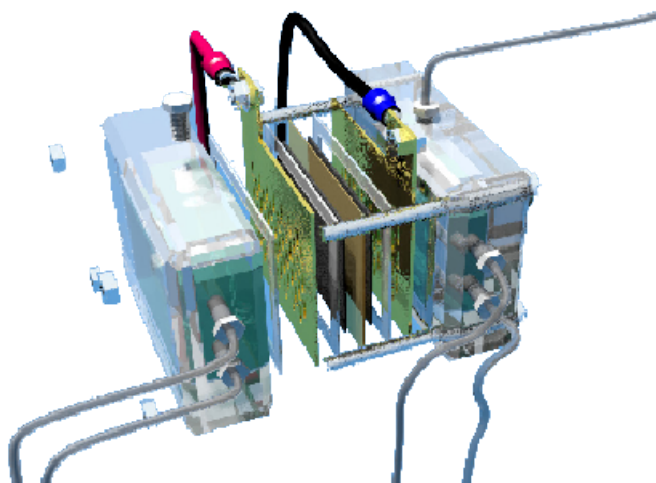


Figura 21: Schema esploso di un elettrolizzatore alcalino a membrana PME.

come riportato nel paragrafo precedente, per ottenere un carico metallico di circa 1 mg cm^{-2} . Gli elettrodi sono stati poi immersi in circa 150 ml di una soluzione acquosa di etanolo al 10 % w:w e KOH 2M contenuta in un pallone a tre colli, come mostrato in figura 22. Il flusso di idrogeno prodotto è fatto uscire da un altro collo e misurato attraverso un apposito apparato.

3.2.5 Realizzazione di una PEMFC

La cella a combustibile alimentata a idrogeno è stata realizzata utilizzando una MEA commerciale composta da due elettrodi di Pt/C (carico metallico anodo: 1 mg cm^{-2} ; catodo 4 mg cm^{-2}) pressati a caldo sulla membrana Nafion[®] 117. Per la caratterizzazione elettrochimica è stata usata la stazione Fuel Cell Test System 850e della Scribner Associates. Le curve di polarizzazione sono state effettuate a 40 °C variando il potenziale dal valore a circuito aperto fino a 0 V, a una velocità di 5 mV s^{-1} , utilizzando un flusso di 0,4 l/min di idrogeno e 0,2 l/min di ossigeno.

3.2.6 Analisi soluzioni esauste

Al termine delle prove galvano statiche di durata, sono state prelevate le soluzioni esauste del combustibile e analizzate via $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR e cromatografia ionica (IC) per una determinazione qualitativa - e quantitativa.

L'analisi qualitativa $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR è stata condotta con uno strumento Bruker Avance DRX-400 operante a 400 MHz e i segnali riferiti al TMS. Sono state inoltre condotte delle rette di calibrazione per una determinazione semi-quantitativa dei prodotti di ossidazione, utilizzando come standard interno



Figura 22: Fotografia dell'elettrolizzatore alcalino AE realizzato. Nell'ingrandimento è rappresentato il particolare dell'elettrodo catodico con l'evoluzione di idrogeno.

1,4-diossano.

L'analisi quantitativa mediante IC è stata condotta con uno strumento Metrohm 761 compact equipaggiato con una colonna per acidi organici Metrosep e come eluente è stata usata una soluzione $1e - 4$ M in CF_3COOH .

3.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel corso di altri studi su elettrocatalizzatori anodici per DAFC è stato osservato come sali di palladio si depositino spontaneamente su supporti di leghe composte da Ni e Zn producendo delle particelle metalliche con un diametro medio di circa 2,3 nm. Questi elettrocatalizzatori si sono dimostrati molto attivi per l'ossidazione elettrochimica di alcoli e polialcoli producendo, in celle DAFC, selettivamente i corrispondenti acidi carbossilici.⁽⁹⁾

Gran parte della tecnologia applicata nelle DAFC può esser facilmente utilizzata nel settore dell'elettrolisi, in particolare negli elettrolizzatori a membrana polimerica (PME). Sono stati realizzati, perciò, degli elettrolizzatori PEM utilizzando la membrana a scambio anionico Tokuyama Aoo6 un catodo composto da Pt/C spalmato su Nickel foam e un anodo con il catalizzatore Pd-(Ni-Zn)/C sempre spalmato su Nickel foam. Sono state effettuate delle misure di polarizzazione, facendo variare la corrente con una velocità di 10 mA s^{-1} , sia di PME alimentati con soluzioni di KOH 2 M sia di sistemi alimentati con soluzioni di etanolo 10 % w:w in KOH 2M. Il grafico risultante è mostrato in figura 23, in cui la linea nera si riferisce al PME alcalino mentre quella grigia al PME alimentato a etanolo.

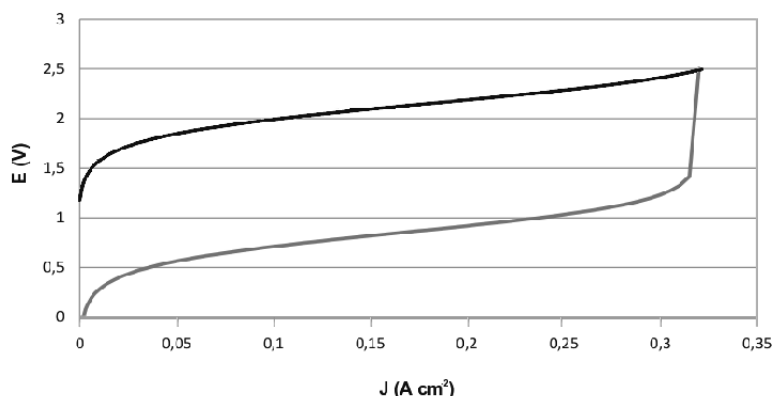


Figura 23: Curve di polarizzazione di un PME assemblato con $Pd-(Ni-Zn)/C$ all'anodo, Pt/C al catodo e la membrana Aoo6 della Tokuyama. La linea nera si riferisce alla situazione in cui è presente una soluzione di KOH 2M sia nel comparto catodico che anodico. La linea grigia si riferisce alla situazione in cui al catodo è presente una soluzione di KOH 2M e all'anodo una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M.

La richiesta energetica dei due sistemi è in linea con le nostre aspettative, basate sulle considerazioni termodinamiche. L'elettrolizzatore PME alimentato con etanolo, richiede circa 1 V in meno in tutto il campo di correnti investigato. Per meglio visualizzare questo risultato sono stati assemblati due elettrolizzatori PME, realizzati con una membrana a scambio anionico Aoo6 Tokuyama, un catodo a base di Pt/C e una anodo a base di $Pd-(Ni-Zn)/C$, e fatti lavorare in parallelo. In figura 24 è riportata la fotografia del sistema realizzato e operante a correnti, rispettivamente dall'alto verso il basso, di 0,2 – 0,5 – 1,0 A. Mentre il PME con sola KOH 2M (a sinistra nella fotografia) opera a potenziali rispettivamente di 1,58 – 1,89 – 2,44 V, quello alimentato anche con etanolo (a destra nella fotografia) presenta potenziali di 0,63 – 0,75 – 0,85 V. Questo dimostra, perciò, che a parità di corrente, quindi di produzione di idrogeno, si possa ottenere un sensibile risparmio energetico alimentando l'anodo con un composto facilmente ossidabile come l'etanolo.

Il fatto che non venga prodotto ossigeno in un PME permette la semplificazione del sistema eliminando la membrana polimerica e operando con un più classico elettrolizzatore alcalino (AE). Un sistema del genere è stato realizzato immergendo gli elettrodi in una soluzione di etanolo al 10 % w:w in KOH 2M contenuta in un pallone a tra colli, come mostrato nella fotografia nella figura 24. In questo caso l'elettrodo catodico utilizzato è una lamina di Pt mentre l'anodo è, anche in questo caso, una lamina di Nickel foam su cui è stata spalmata una pasta composta dall'elettrocatalizzatore $Pd-(Ni-Zn)/C$ e una sospensione di PTFE.

Dalle precedenti considerazioni termodinamiche, un sistema alimentato con soluzioni di etanolo è capace di produrre un grammo di idrogeno, al poten-

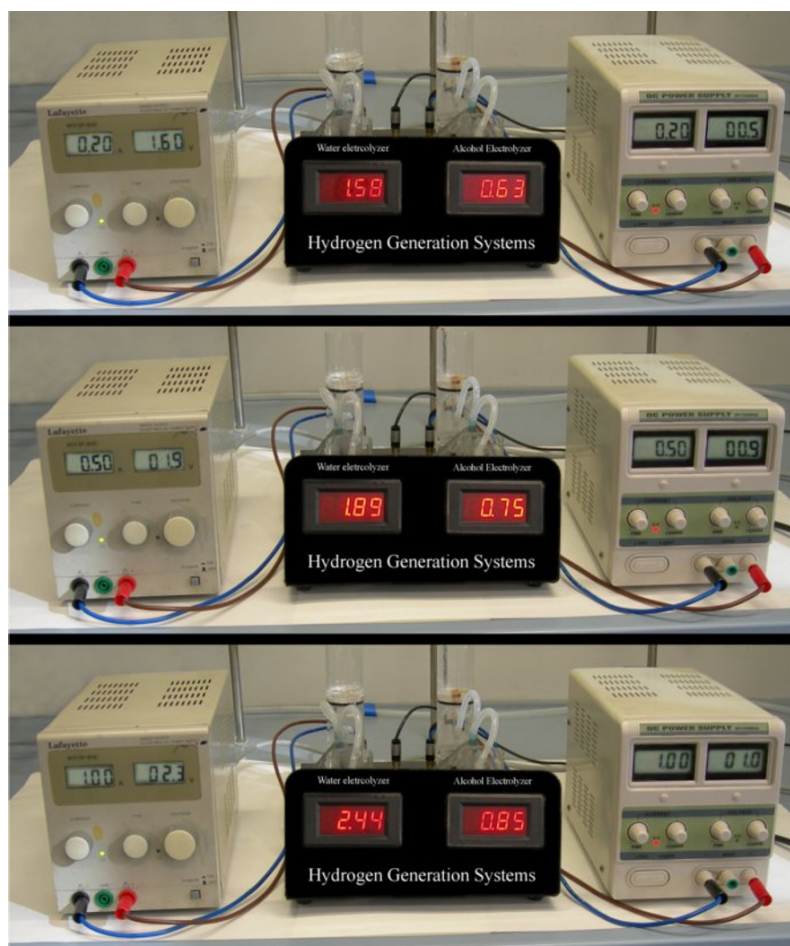


Figura 24: Fotografia di due elettrolizzatori PME assemblati realizzati con una membrana a scambio anionico Aoo6 Tokuyama, un catodo a base di Pt/C e un anodo a base di $Pd-(Ni-Zn)/C$ e fatti lavorare in parallelo rispettivamente, dall'alto verso il basso, a 0,2 – 0,5 – 1,0 A. Il PME di sinistra è alimentato con una soluzione acquosa di KOH 2M, mentre quello di destra con una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M.

ziale reversibile, consumando solamente 2,58 Wh (9,3 kJ) rispetto ai normali elettrolizzatori ad acqua che ne richiedono 33 Wh (118,8 kJ). Le reali condizioni operative, mostrate dagli esperimenti condotti, con potenziali di lavoro tra 0,65 e 0,85 V sono in grado di produrre delle correnti da 0,2 a 2 kA m⁻² e un consumo energetico complessivo tra 1,5 e 2,0 kWh Nm⁻³ di H₂ contro i 3,54 kWh Nm⁻³ di un normale elettrolizzatore ad acqua. Dal semplice confronto di questi numeri è possibile intuire come questa strada possa permettere una riduzione dei costi di produzione dell'idrogeno per via elettrolitica.

Un rapido calcolo di tipo economico, confrontando i prezzi di mercato delle materie prime e dei prodotti, può aiutare nella comprensione dell'importanza di questo sistema. Per la produzione di 1 kg di H₂ sono richiesti, infatti, circa 17,2 – 22,6 kWh (0,17 € kWh⁻¹ da fotovoltaico), 11,5 kg di etanolo (400 € t⁻¹ da fonte biologica) e 14 kg di KOH (600 € t⁻¹) e sono prodotti anche circa 24,5 kg di acetato di potassio (1000 € t⁻¹). Considerando anche eventuali spese di separazione e immagazzinamento è possibile ottenere un costo dell'idrogeno prodotto in circa 3 – 5 € kg⁻¹, valore prossimo ai 2 – 3 € kg⁻¹ indicato dal DOE (US Department Of Energy) e da altri istituti europei come prezzo competitivo rispetto al costo dei combustibili tradizionali. Oltre all'etanolo è stato impiegato etilen glicole al 10 % in KOH 2M come combustibile per la produzione di idrogeno. In questo caso si ottiene una miscela 1:1 di glicolato e ossalato impiegando una corrente di 0,1 A per 15 h a 0,70 – 0,75 V. Il consumo stimato operando in queste condizioni è di 1,67 kWh per 1 Nm³ di idrogeno prodotto. Quando si utilizza come combustibile glicerolo al 10 % (in peso) in KOH 2M, impiegando una corrente di 0,1 A per 15 ore, si ottiene una miscela di glicerato (35 %), tartronato (36 %), glicolato (3 %), ossalato (14 %), formiato (2,5 %) e carbonato (12,5 %) come schematizzato in figura 25.

La tabella 2 riporta i dati più rilevanti ottenuti nell'elettrolisi di soluzioni acquose di etanolo, glicerolo e glicol etilenico in un elettrolizzatore di tipo PEM o AE contenente un elettrocatalizzatore *Pd-(CNi-Zn)/C*.

Elettrolizzatori PME alimentati da soluzioni alcoliche, inoltre, offrono una serie di vantaggi non trascurabili, oltre alla minore richiesta energetica:

- L'impiego di alcoli rinnovabili, come etanolo o glicerolo, possono produrre idrogeno ed essere convertiti nei corrispondenti acidi carbossilici senza la necessità di altri reagenti.
- Nessuna emissione di CO₂ o altri gas serra in alcun stadio del sistema.
- La selettività della reazione di ossidazione dell'alcol può esser variata utilizzando opportuni catalizzatori e scegliendo in modo opportuno il potenziale di lavoro.

Tabella 2: Elettrolisi di soluzioni acquose di etanolo, etilen glicole e glicerolo.^{a,b,c}

Substrato (10 %) in KOH 2M	Tipo di elettroliz- zatore	Intensità di corrente	Potenziale di lavoro	Prodotti ^c	Consumo per 1 di H ₂ (kWh)
H ₂ O	PME	0,2 - 0,5 - 1,0	1,58 - 1,89 - 2,44	H ₂ + O ₂	3,78 - 4,52 - 5,83
Etanolo	PME	0,2 - 0,5 - 1,0	0,63 - 0,75 - 0,85	H ₂ + Acetato	1,51 - 1,79 - 2,03
Etanolo	AE	0,1	0,70	H ₂ + Acetato	1,67
Etilen glicole	PME	0,2 - 0,5 - 1,0	0,65 - 0,78 - 0,87	H ₂ + Glicolato + Ossalato	1,55 - 1,86 - 2,08
Etilen glicole	AE	0,1	0,70	H ₂ + Glicolato + Ossalato	1,67
Glicerolo	PME	0,2 - 0,5 - 1,0	0,6 - 0,77 - 0,87	H ₂ + Glicera- to + Tartrona- to + Glicola- to + Ossalato + Formiato + Carbonato	1,43 - 1,84 - 2,08
Glicerolo	AE	0,1	0,70	H ₂ + Glicera- to + Tartrona- to + Glicola- to + Ossalato + Formiato + Carbonato	1,67

^a Le MEA dell'elettrolizzatore PEM è costituita da un anodo di Pd-(Ni-Zn)/C su *Ni foam* (carico metallico di Pd 1 mg cm⁻²), un catodo Pt/C (E-TEK) su *Carbon Cloth* (carico metallico di Pt 2 mg cm⁻²) e una membrana Tokuyama Aoo6 (5 cm² area attiva).

^b Gli anodi di un elettrolizzatore di tipo AE sono gli stessi utilizzati nell'elettrolizzatore PEM, mentre i catodi sono costituiti da una lamina di Pt con una superficie di 6 cm².

^c I prodotti sono stati determinati via ¹³C-{¹H}-NMR e cromatografia ionica. Tutti i composti sono isolati come sali di potassio.

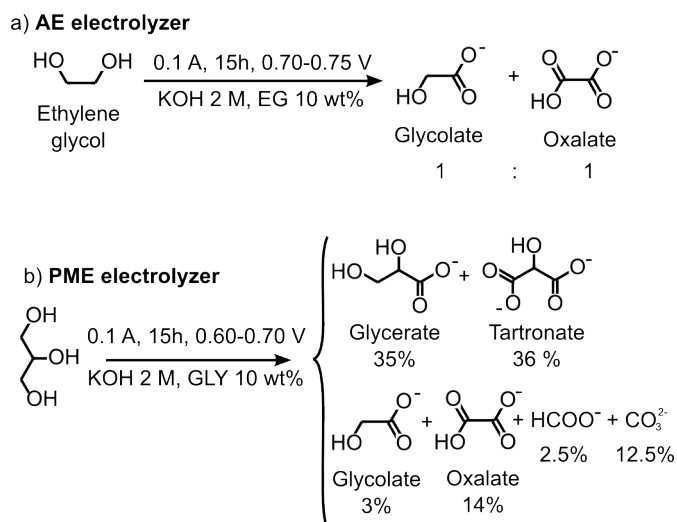


Figura 25: a) Elettrolisi di una soluzione 2M di KOH contenente glicol etilenico(10 wt.%) a 0,1 A in un elettrolizzatore di tipo AE contenente un elettrocatalizzatore anodico *Pd-(CNi-Zn)/C* su *Ni foam* e un elettrocatalizzatore catodico a base di Pt/C su carbon paper (area attiva = 5 cm²). b) Elettrolisi di una soluzione 2M di KOH contenente glicerolo (10 wt.%) a 0,1 A in un elettrolizzatore di tipo PEM contenente una MEA costituita da un elettrocatalizzatore anodico *Pd-(CNi-Zn)/C* su *Ni foam*, un elettrocatalizzatore catodico a base di Pt/C su carbon paper ed una membrana a scambio anionico Tokuyama Aoo6 (area attiva = 5 cm²).

- È prodotto idrogeno puro, senza la contaminazione di alcun altro gas, né O₂ né CO₂.
- L'assenza di O₂ permette di produrre idrogeno ad alte pressioni senza particolari rischi.
- Possono esser progettate dei sistemi auto sostenibili di celle a combustibile.

Un sistema auto sostenibile può esser immaginato come un elettrolizzatore PME che lavori sfruttando parte dell'energia realizzata da una PEMFC alimentata a sua volta con l'idrogeno prodotto elettroliticamente. Un apparato del genere non è però realmente realizzabile dato che il processo elettrolitico dell'acqua richiede almeno 1,23 V, ma l'idrogeno ne può produrre un massimo teorico di 1,23 V in una PEMFC. La possibilità, però, si può concretizzare utilizzando un PME alimentato con una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M. Il sistema è stato progettato sulla base degli esperimenti di polarizzazione sul PME realizzato in questo lavoro e su una PEMFC assemblata con membrana Nafion® 117 e catalizzatori di Pt/C e illustrato in figura 26. Il PME realizzato permette, già con un potenziale di 0,4 V, la produzione di 1,4 ml min⁻¹ di H₂ con un consumo di 80 mW; questo può esser utilizzato per alimentare la PEMFC capace di produrre circa 150 mW a 0,85 V. L'energia così

prodotta può esser riutilizzata in parte per alimentare il processo elettrolitico rendendo comunque disponibile circa 70 mW.

3.4 CONCLUSIONI

In conclusione è stato dimostrato come l'uso di alcoli rinnovabili, quali etanolo, etilene glicole o glicerolo, in processi elettrolitici permette la produzione contemporanea di composti carbossilici a più alto valore aggiunto, senza l'uso di altri reagenti, e di idrogeno ultra puro con una richiesta energetica di circa un terzo rispetto ai tradizionali elettrolizzatori ad acqua. È stato infine mostrato il progetto di una cella PEMFC autosostenibile, in cui l'idrogeno che la alimenta è prodotto da un elettrolizzatore PME alimentato con una soluzione di etanolo.

L'importanza dei dati riportati, è testimoniata dalla copertina che la rivista *ChemSusChem* ha dedicato alla ricerca prima esposta.⁽¹¹⁾

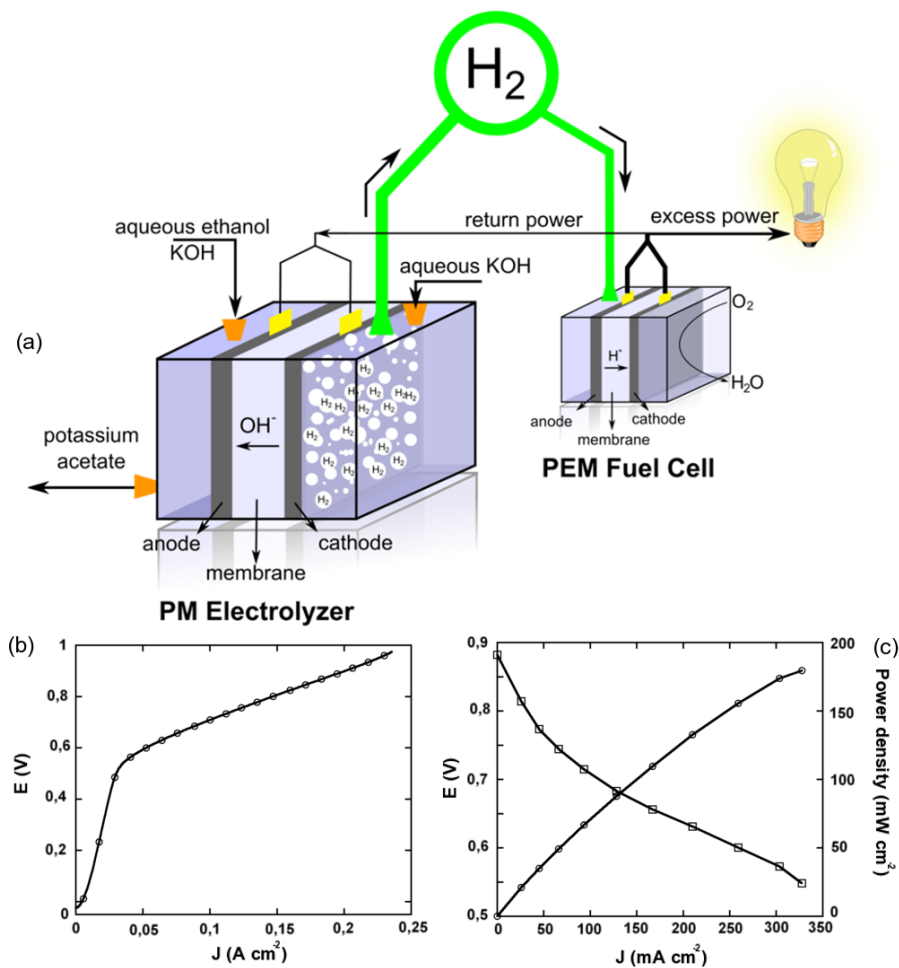


Figura 26: a) Schema di un elettrolizzatore PME accoppiato ad una PEMFC per un sistema auto sostenibile. b) Curva di polarizzazione di un PME alimentato con una soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M e realizzato con la membrana a scambio anionico Aoo6 della Tokuyama, il catodo composto da Pt/C spalmato su *Nickel foam* e l'anodo realizzato con Pd-(Ni-Zn)/C spalmato su *Nickel foam*. c) Curva di polarizzazione e di potenza di una PEMFC alimentata a idrogeno e realizzata con elettrodi a base di Pt/C e la membrana Nafion[®] 117.

4

ORGANOMETALLIC FUEL CELL

4.1 INTRODUZIONE

I composti organometallici sono generalmente utilizzati nel settore delle celle a combustibile come precursori per la formazione di particelle metalliche che costituiscono gli elettrocatalizzatori,⁽⁵⁾ mentre sono pochi gli esempi in cui svolgono una vera attività elettrocatalitica. Gli esempi più comuni di questi composti sono complessi di Fe, Co o altri metalli⁽¹²⁾ per la reazione di riduzione dell'Ossigeno (Oxygen Reduction Reaction, ORR) che si svolge al catodo; mentre per la reazione anodica di ossidazione del combustibile non esistono esempi riportati in letteratura di anodi costituiti da composti organometallici o specie molecolari.

Le celle di tipo DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*) e EBFC (*Enzymatic Bio Fuel Cell*) producono energia convertendo alcoli o poliacoli in composti carbossilati, come già riportato in letteratura.^(5,16,103) Questa reazione, peraltro, è molto studiata nei processi in fase omogenea che utilizzano composti organometallici come catalizzatori.⁽²⁹⁾ Da questa esperienza è nata l'idea di testare le potenzialità di complessi metallici come elettrocatalizzatori anodici in DAFC.

In letteratura sono riportati numerosi esempi di composti organometallici per la catalisi di deidrogenazione di alcol con produzione di acidi carbossilici,⁽²⁹⁾ ma è stato scelto di utilizzare, in collaborazione con il prof. H. Grützmacher del ETH di Zurigo, il complesso di Rh stabilizzato dal legante diene-ammina Trop₂NH e della fosfina PPh₃ [Rh(OTf)(trop₂NH)(PPh₃)] (**1**) che ha già mostrato una particolare attività nelle reazioni catalitiche di ossidazione selettiva di alcoli primari in acidi carbossilici in presenza di un accettore di idrogeno.^(63,100,118,119) Come è schematizzato nella figura 27, la specie cataliticamente attiva è costituita dall'intermedio ammidico **2**, prodotto dalla deprotonazione del precatalizzatore **1** con una base forte, che porta alla formazione della specie idrurica **3** in seguito alla deidrogenazione di un alcol primario; infine, è ristabilita la specie **2** dopo il trasferimento di idrogeno ad opera di un catalizzatore eterogeneo formato da nano-particelle metalliche di Pd supportato su silice, il quale a sua volta trasferisce idrogeno a delle olefine, rigenerandosi.^(118,119)

In questa parte del lavoro di tesi, perciò, è stato depositato il composto aminico **1** su Vulcan XC-72 per poter studiare le caratteristiche elettrochimiche e realizzare una DAFC.

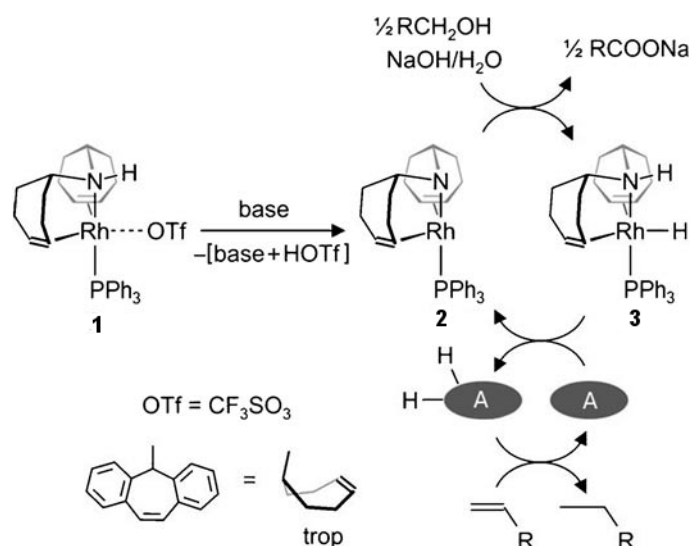


Figura 27: Schema di funzionamento del complesso **1** per l'ossidazione di alcoli primari in fase omogenea-eterogenea. **1**: $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$, **2**: $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(\text{PPh}_3)]$, **3**: $[\text{RhH}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$, A: accettore di idrogeno e elettroni.

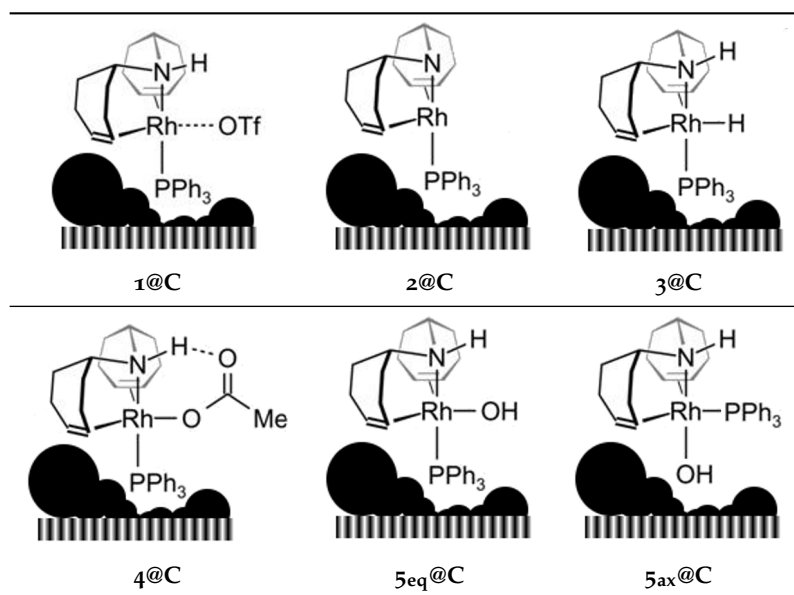
4.2 PARTE SPERIMENTALE

La sintesi dei composti è stata eseguita in contenitori Schlenk mediante la tecnica vuoto/ N_2 o in una *glove box* in atmosfera inerte (N_2). La vetreria utilizzata è stata essiccata in una stufa a 120°C per una notte oppure applicando un alto vuoto e scaldando con una fiamma prima dell'uso. I reagenti sono stati utilizzati così come ricevuti dal fornitore se non altrimenti specificato. Il tetraidrofurano (THF), l'etere etilico, esano e toluene sono stati distillati in atmosfera inerte (N_2) su sodio metallico e benzofenone chetil-tetraglima e mantenuti in palloni con setacci molecolari. Il diclorometano (DCM) è distillato in atmosfera inerte (N_2) mediante CaH_2 e mantenuto in un pallone con setacci molecolari. Anche i solventi deuterati per NMR sono stati degassati e distillati con appropriati agenti essiccanti e mantenuti in recipienti con setacci molecolari. La celite usata per le filtrazioni è stata essiccata in una stufa sotto vuoto a 240°C per circa 2 giorni e poi mantenuta nella *glove box*. Le varie specie identificate sull'elettrodo sono indicate nel testo secondo la nomenclatura riportata in tabella 3.

4.2.1 Sintesi di $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ (**1**)

La sintesi del complesso $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ è stata eseguita mediante i seguenti passaggi:⁽⁴⁾

Tabella 3: Elenco delle specie identificate sulla superficie dell'elettrodo.



1. In un pallone sono disciolti 500 mg di $[\text{Rh}_2(\mu^2\text{-Cl})_2(\text{cod})_2]$ (1,01 mmol) e 806 mg di Trop_2NH (2,03 mmol) in circa 60 ml di DCM. In circa 48 h precipitano cristalli rossi di $[\text{Rh}_2(\mu^2\text{-Cl})_2(\text{trop}_2\text{NH})_2] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Allontanando il solvente mediante pressione ridotta i cristalli diventano di color arancione (resa 1,019 g; 0,95 mmol; 94%).
2. A una sospensione di 500 mg di $[\text{Rh}_2(\mu^2\text{-Cl})_2(\text{trop}_2\text{NH})_2] \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (0,467 mmol) in circa 40 ml di DCM è aggiunto un leggero eccesso di PPh_3 (260 mg; 0,99 mmol; 1,06 eq) con formazione immediata di una soluzione gialla. In seguito all'aggiunta di n-esano si ottiene la precipitazione del complesso $[\text{RhCl}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ che viene isolato evaporando il solvente in pressione ridotta (resa 670 mg; 0,841 mmol; resa 90%).
3. A una sospensione di 500 mg di $[\text{RhCl}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ (0,63 mmol) in circa 15 ml di DCM sono aggiunti 166 mg di AgOTf (0,65 mmol; 1,03 eq). La sospensione è tenuta sotto agitazione per circa 12 h e il precipitato di AgCl formato è separato per filtrazione su celite. In seguito ad aggiunta di n-esano alle acque madri si ottiene la precipitazione del complesso $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ (1), purificato per ricristallizzazione da $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-esano}$ (resa 542 mg; 0,6 mmol; 95%). Il prodotto finale di colore giallo è stabile all'aria allo stato solido.

4.2.2 Sintesi di $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]/\text{C}$ (**1@C**)

A una soluzione composta da 650 mg di $[\text{Rh}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ (0,677 mmol) in circa 50 ml di acetone disaerato è aggiunto sotto vigorosa agitazione magnetica una sospensione di 1,160 g di Vulcan XC-72 in circa 70 ml di acetone disaerato. La miscela risultante è lasciata sotto agitazione per circa 2 h. Successivamente il solvente è stato allontanato per evaporazione a pressione ridotta ottenendo così una polvere nera. Rh 4,01 % w:w (ICP-AES).

4.2.3 Caratterizzazione spettroscopica

La caratterizzazione spettroscopica è basata su immagini TEM, acquisite con uno strumento Philips TEM CM 12, e su profili XPRD, ottenuti con uno strumento PANalytical X Pert Pro operante alla radiazione K_α del Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) con specchio parabolico, rivelatore a stato solido PIXcel e un intervallo di misura 2θ tra $4,0$ e $120,0^\circ$ con una velocità di scansione di $0,0263^\circ \text{ s}^{-1}$.

Gli spettri ^1H -NMR, $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR e $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR sono stati acquisiti con uno strumento Bruker Avance DRX-400 operante a 400 MHz e i segnali riferiti al TMS o al H_3PO_4 .

4.2.4 Caratterizzazione elettrochimica

La caratterizzazione elettrochimica in semi-cella è stata realizzata con un potenziostato Parstat 2277 della Princeton Applied Research e l'apparato in Kelef, in cui sono alloggiati gli elettrodi, per cambiare la soluzione di combustibile in atmosfera inerte. I potenziali sono stati misurati rispetto all'elettrodo di riferimento $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$ e riportati rispetto all'elettrodo reversibile a idrogeno (*Reversible Hydrogen Electrode*, RHE).

Le misure sono state effettuate su dei depositi di una sospensione (*ink*) del catalizzatore su dischi di *Galssy Carbon* (GC) che è utilizzato come elettrodo di lavoro (*Working Electrode*, WE). La sospensione è stata preparata in contenitori di plastica dal volume di circa 5 ml in cui sono stati introdotti 45 mg di **1@C**, 1 ml di acqua bidistillata, 65 mg di KOH (99,99 %, Sigma – Aldrich), 0,5 g di etanolo (98,9 %, Fluka) e 0,37 g di una soluzione al 5 % in alcoli della resina a scambio ionico Nafion[®]. La sospensione è poi sonicata per 30 min in un bagno a ultrasuoni Brason 3200. Ogni sospensione è stata preparata immediatamente prima del suo utilizzo nelle misure elettrochimiche. La quantità di metallo sull'elettrodo è valutata in circa 22 – 27 μg di Rh dalla pesata della sospensione depositata sopra il disco di GC.

La sospensione utilizzata per lo studio della specie **3** è stata preparata sonicando per 30 min in un recipiente di plastica 50 mg di Vulcan XC-72, 1 ml di

acqua bidistillata, 0,6 ml di THF disaerato e 0,2 g di una sospensione al 10 % w:w di PTFE in acqua. In seguito è stata depositata, in atmosfera inerte (N_2), sul disco di GC e poi aggiunti 5 μ l di una soluzione di 3,2 mg di 3 in 100 μ l di THF degassato, ottenendo un carico di Rh pari a circa 16 μ g.

4.2.5 Realizzazione di DAFC di tipo passivo

Le celle monoplanari, con struttura esterna di plexiglas e collettori in acciaio inox dorato, sono state utilizzate per realizzare delle DAFCs passive, usando la membrana della Tokuyama a scambio anionico Aoo6, il catodo è un catalizzatore a base di Fe e Co depositati su Ketjen Black⁽¹²⁾ e spalmato sul carbon cloth della Cetech W1S1005. L'elettrodo anodico è realizzato spalmando su una lamina di 5,13 cm² di *Nickel foam* una pasta composta sospendendo circa 125 mg di 1@C, così da ottenere un carico metallico di Rh di circa 0,95 mg cm⁻², nella minima quantità di acqua.

La caratterizzazione elettrochimica della DAFC passiva è stata effettuata con un potenziostato a 4 canali BT2000 (5A) della Arbin. Gli esperimenti sono stati condotti in atmosfera inerte (N_2) in una *glove box* per evitare possibili contaminazioni della soluzione alcalina all'anodo da parte della CO₂ atmosferica, mentre il catodo è alimentato da un flusso di ossigeno. La soluzione di combustibile utilizzata per le misure è costituita da etanolo 10 % w:w in KOH 2M.

4.2.6 Realizzazione di DAFC di tipo attivo

L'attrezzatura comprata dalla Scribner Associates, comprensiva di piastre esterne in acciaio, collettori in acciaio dorato e piatti monopolari di grafite, è stata utilizzata per assemblare una DAFC attiva, in cui la MEA è stata realizzata per pressione meccanica del catodo e dell'anodo sulla membrana Tokuyama Aoo6. L'elettrodo catodico è composto dal catalizzatore a base di Fe e Co depositati su Ketjen Black⁽¹²⁾ e spalmato su carbon cloth W1S1005 (Cetech). L'anodo, invece, è stato realizzato spalmando su una lamina di *Nickel foam* di 5 cm² una pasta composta da circa 125 mg di 1@C, per ottenere un carico metallico di Rh di circa 1 mg cm⁻², verificato per pesata, e circa 75 mg di una sospensione di PTFE al 10 % w:w in modo da avere un contenuto di legante pari a circa il 5 % w:w. Il combustibile utilizzato all'anodo è costituito da una soluzione acquosa di etanolo (10 % w:w) in KOH 2M con un flusso di circa 4 ml/min a una temperatura di 60 °C. Il catodo è alimentato con ossigeno ad flusso di circa 200 ml/min a una temperatura di circa 40 °C. La temperatura della cella è stata stabilita a 60 °C.

4.2.7 Analisi soluzioni esauste

Al termine delle prove galvanostatiche, sono state prelevate le soluzioni esauste del combustibile che sono state analizzate mediante ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR e cromatografia ionica (IC), rispettivamente per una determinazione qualitativa e quantitativa.

L'analisi qualitativa ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR è stata condotta con uno strumento Bruker Avance DRX-400 operante a 400 MHz e i segnali riferiti al TMS. Sono state inoltre condotte delle rette di calibrazione per una determinazione semi-quantitativa dei prodotti di ossidazione, utilizzando come standard interno 1,4-diossano. L'analisi quantitativa mediante IC è stata condotta con lo strumento Metrohm 761 compact equipaggiato con una colonna per acidi organici Metrosep; come eluente è stata usata una soluzione 1×10^{-4} M in CF_3COOH .

L'analisi quantitativa del contenuto di Rh nelle soluzioni esauste e nel catalizzatore è stata effettuata con tecnica *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (ICP-AES) con uno strumento Jobin Yvon series JY24 dalla sensibilità di 500 ppb.

4.2.8 Estrazione dall'elettrodo anodico dopo prove di durata

Al termine delle prove galvanostatiche di durata, l'elettrodo anodico è stato lavato con acqua bidistillata e la polvere del catalizzatore è stata rimossa e posta in uno Schlenk per essere essiccata sotto vuoto. La polvere è stata sospesa in 2 ml di THF- d_8 disaerato, aggiunto in atmosfera inerte (N_2) e tenuta in agitazione magnetica per circa 1 h a temperatura ambiente. La sospensione è stata filtrata su celite e le acque madri sono state raccolte, in atmosfera inerte (N_2), in un tubo per analisi NMR da 5 mm.

4.2.9 Prove di reattività di **1@C** a circuito aperto

Un elettrodo con circa 100 mg di **1@C** su Nickel foam è stato trattato in una soluzione disaerata di etanolo 10 % w:w e KOH 2M per 44 h a temperatura ambiente in atmosfera controllata (N_2). L'elettrodo è stato estratto e trattato come riportato nel paragrafo precedente, mentre la soluzione è stata analizzata sia con IC che con ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR, mostrando solo acetato (0,0397 mmol) come prodotto di ossidazione e in quantità stechiometrica rispetto al complesso presente sull'elettrodo.

Tabella 4: Dati NMR per la determinazione della costante di equilibrio della reazione tra **2** e **5_{eq}**

Esperimento	δ (ppm)	$^1J_{\text{RhP}}$ (Hz)
A	40,70	123,60
B	41,09	134,28
C	40,94	130,46
D	40,88	128,94

4.2.10 Prove di reattività di **4@C** a circuito aperto

Un elettrodo con circa 100 mg di **4@C** su *Nickel foam* è stato immerso in una soluzione acquosa degassata di KOH 2M per circa 12 h in atmosfera inerte. In seguito, l'elettrodo è stato trattato come descritto in precedenza, e le acque madri ottenute dall'estrazione sono state analizzate mediante ^1H e $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR.

4.2.11 Modello in fase omogenea delle reazioni in THF- d_8

*Reazione di **1** con KOH*

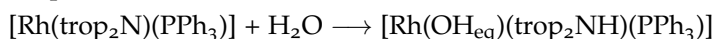
In un tubo NMR, sono aggiunti 250 μl di una soluzione acquosa di KOH 2M e 1 ml di una soluzione disaerata di THF- d_8 del complesso **1** (20,0 mg; 0,022 mmol) a temperatura ambiente. È stato registrato uno spettro $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR immediatamente e poi ogni 2 h per un totale di 12 h.

*Reazione di **5_{eq}** con etanolo, acetaldeide e una miscela etanolo : propionaldeide pari a 1:1.*

A tre porzioni di una soluzione di 1 ml di THF- d_8 degassato contenente 10,0 mg di **5_{eq}** (0,013 mmol) sono aggiunti in atmosfera inerte: (i) 4 μl di etanolo (0,14 mmol); (ii) 7,3 μl di acetaldeide (0,13 mmol); (iii) 11,3 μl di una miscela 1:1 di etanolo (0,13 mmol) e acetaldeide (0,13 mmol). Sono stati acquisiti spettri ^1H e $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR ogni ora per 20 h per ogni porzione. Infine le soluzioni sono state analizzate mediante GC-MS.

*Determinazione della costante di equilibrio della reazione tra **2** e **5_{eq}** in THF- d_8 a 213 K*

È stata determinata la costante di equilibrio della reazione tra **2** e **5_{eq}** in THF- d_8 a 213 K utilizzando la tecnica NMR a campo alto e operante a 202,5 MHz per determinare la risonanza del ^{31}P .



Sono stati preparati quattro campioni:

- A) $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(\text{PPh}_3)]$ (**2**) puro, con una larghezza naturale di linea pari a $\nu^{\frac{1}{2}} = 3,2$ Hz.
- B) $[\text{Rh}(\text{OH}_{\text{eq}})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ (**5eq**) in un eccesso di acqua. Assumendo la presenza della sola forma equatoriale, la larghezza naturale di linea è pari a $\nu^{\frac{1}{2}} = 6,7$ Hz.
- C) $[\text{Rh}(\text{OH}_{\text{eq}})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ (**5eq**) in THF- d_8 anidro. Larghezza naturale di linea $\nu^{\frac{1}{2}} = 6,7$ Hz.
- D) $[\text{Rh}(\text{OH}_{\text{eq}})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)] : [\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(\text{PPh}_3)] = 7 : 3$ in THF- d_8 anidro. Larghezza naturale di linea $\nu^{\frac{1}{2}} = 4,7$ Hz.

Tutti i campioni analizzati presentano un solo chiaro segnale alla temperatura di 213 K (-60°C), mentre a temperatura ambiente si presentano segnali più larghi. Dato che la differenza di chemical shift tra le due specie (esperimenti A e B) è di soli 0,388 ppm, sono stati usati i valori delle costanti di accoppiamento $^1J_{\text{RhP}}$ per determinare il valore della costante secondo le seguenti formule:

$$K = \frac{x_{5\text{eq}}}{x_2 * x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad x_2 = 1 - x_{5\text{eq}}$$

$$\text{C) } x_{\text{H}_2\text{O}} = x_2 \quad \text{D) } x_{\text{H}_2\text{O}} = x_2 - 0.3$$

$$x_{5\text{eq}} = \frac{J - J_2}{J_{\text{OH}} - J_2} \quad x_{5\text{eq}} = \frac{\delta - \delta_2}{\delta_{\text{OH}} - \delta_2}$$

Con i valori ottenuti dalle misure e riportati nella tabella 4 è stato calcolato un valore di $K = 5 \text{ M}^{-1}$.

4.3 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.3.1 Caratterizzazione elettrochimica

Sono state effettuate misure di voltammetria ciclica (CV) di **1@C** sia in soluzione con solo KOH 2M sia in soluzione con etanolo al 10 % w:w in KOH 2M. Dal grafico mostrato in figura 28a è possibile dedurre che il catalizzatore in KOH 2M, nell'intervallo di potenziale investigato, non presenta attività elettrochimica fino a potenziali molto elevati, ai quali reagisce l'ossigeno dell'acqua; in presenza di etanolo, invece, la corrente aumenta rapidamente a partire da circa +0,65 V rispetto all'elettrodo di riferimento RHE. Questo valore del potenziale di inizio della reazione di ossidazione dell'etanolo è comparabile con quanto riportato in letteratura per elettrocatalizzatori a base

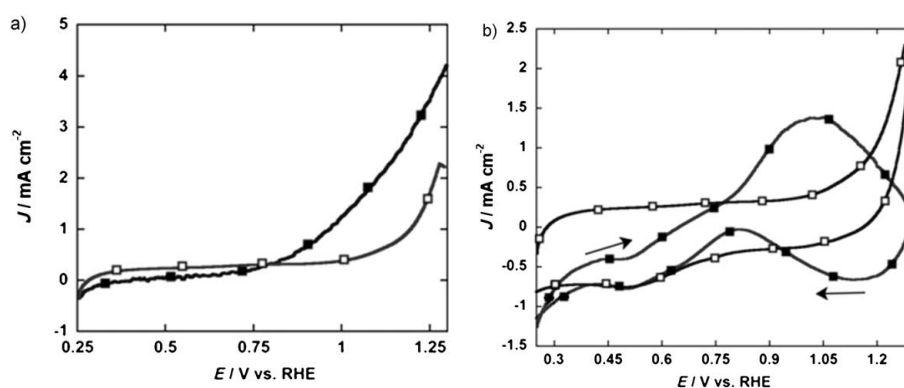


Figura 28: a) Esperimenti CV di un disco di GC ricoperto con $1@C$ in KOH 2M (□) e in KOH 2M e etanolo 10 % w:w (■). b) CV di un disco di GC ricoperto di $3@C$ (□) e $1@C$ (■) in KOH 2M.

di particelle di metalli preziosi, come Platino o Palladio in ambiente alcalino.^(5,9,16,17,103 ?) Per completare la caratterizzazione elettrochimica, sono stati realizzati degli esperimenti di CV anche con la specie idrurica $3@C$ depositata su *Glassy Carbon*. Il grafico relativo alla misura in KOH 2M è riportato in figura 28b e mostra un'apprezzabile corrente anodica già a potenziali intorno a +0,65 V rispetto al RHE, esattamente il potenziale di inizio della reazione di ossidazione dell'etanolo in presenza di $1@C$. Questo, è quindi un indizio che la specie attiva sul catalizzatore non è l'ammina 1 ma un'altra che si forma sulla superficie in presenza di KOH 2M, con molto probabilità l'idruro 3 .

4.3.2 Test in DAFCs

Come conseguenza di questo dato incoraggiante, sono state realizzate delle DAFC passive e attive pressando meccanicamente l'elettrodo catodico, composto da Fe e Co depositati su Ketjen black e spalmati su carbon cloth W1S1005 (Cetech), e l'elettrodo anodico, realizzato spalmando il catalizzatore $1@C$ su una lamina di *Nickel foam*, con la membrana a scambio anionico Tokuyama Aoo6. Il serbatoio della DAFC passiva è stato riempito con 10,5 ml di una soluzione acquosa di etanolo 10 % w:w in KOH 2M e ne sono state valutate le prestazioni sia con una curva di polarizzazione sia con esperimenti di durata, mostrati in figura 29a. È possibile osservare facilmente come il picco di densità di potenza prodotta con questo sistema, di 7 mW cm^{-2} , sia piuttosto inferiore con quanto riportato in letteratura per sistemi di particelle metalliche operanti nelle stesse condizioni (circa 40 mW cm^{-2}),^(16,26,39,67) ma è comunque molto superiore rispetto a quanto è possibile ottenere attualmente con celle di tipo EBFC ($0,3 \text{ mW cm}^{-2}$)^(22,27,49) ed in generale con celle a combustibile alimentate con etanolo note nello stato dell'arte.⁽⁵⁾ Per valutare la durata nel

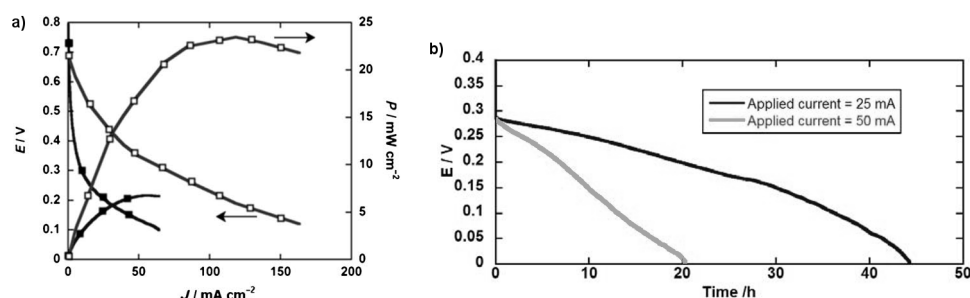


Figura 29: a) Curve di polarizzazione e di densità di potenza di una OMFC passiva alimentata con etanolo 10 % w:w in KOH 2M (■) e una OMFC attiva alimentata con etanolo 10 % w:w in KOH 2M all'anodo e con O₂ (200 ml/min) operante a 60 °C (□). b) Misure galvanostatiche condotti a 25 mA (linea scura) o a 50 mA (linea chiara) su OMFCs passive.

tempo, ovvero la stabilità del catalizzatore, sono stati effettuati esperimenti galvanostatici richiedendo 25 o 50 mA (riportati in figura 29b) e al termine dell'esperimento sono state prelevate le soluzioni esauste di combustibile per determinare la natura dei prodotti. Da analisi ¹³C-{¹H}-NMR e IC, non riportate in questo lavoro, è stato possibile osservare che il solo prodotto di ossidazione dell'etanolo è l'acido acetico, rilevato come acetato di potassio nella soluzione esausta. I due test hanno una durata rispettivamente di circa 44,3 e 20,0 h, a cui corrisponde però la stessa conversione di etanolo in acetato del 48 % (14,4 mmol), dato che l'energia prodotta dai due esperimenti è la stessa. La DAFC attiva è stata riscaldata a 60 °C e alimentata all'anodo con la soluzione di etanolo 10 % w:w in KOH 2M con un flusso di 4 ml/min mantenuto a 60 °C, e al catodo con un flusso ossigeno di 200 ml/min a una temperatura di 40 °C. In queste condizioni la prestazione cresce notevolmente fino ad arrivare a 25 mW cm⁻², raggiungendo le prestazioni delle DAFCs note in letteratura assemblate con elettrocatalizzatori a base di particelle nanometriche di metalli nobili.^(5,16,17)

4.3.3 Ipotesi di ciclo catalitico

Per capire come, stranamente, un complesso organometallico di Rh abbia potuto funzionare come anodo in una DAFCs occorre ipotizzare un ciclo catalitico di ossidazione dell'etanolo sull'elettrodo. Per prima cosa è stata valutata la possibilità di leaching del Rh dall'anodo alla soluzione attraverso analisi ICP-AES della soluzione stessa, analisi che ha escluso la presenza di rodio metallico in soluzione. Successivamente è stato eseguito uno studio XR-PD sugli elettrodi, dopo misure galvanostatiche, che hanno chiarito la natura della specie finale presente sull'elettrodo. In particolare è possibile notare, dai tracciati riportati nella figura 30c, come varia il profilo prima e dopo la prova

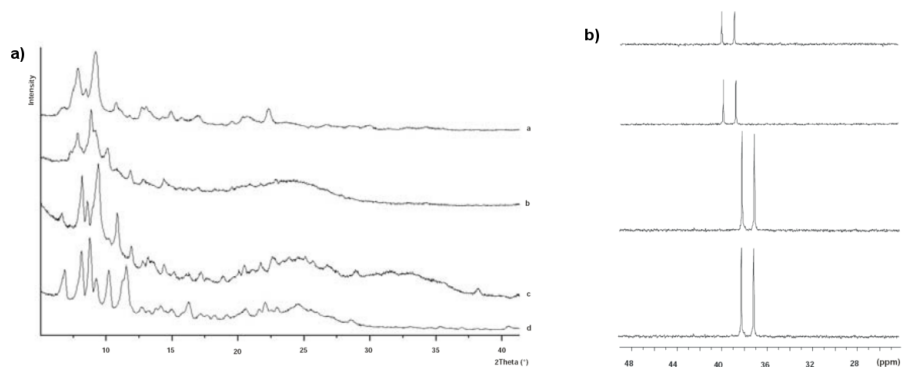


Figura 30: (a) Spettri XRPD di a) **1** puro, b) **1**@C prima dell'uso in OMFC, c) **1**@C dopo un esperimento galvanostatico a 2 mA per 44,3 h, d) **4** puro. (b) Spettri ³¹P-{¹H}-NMR delle seguenti soluzioni in THF-d₈: a) **1** puro, b) dopo estrazione di **1**@C, c) dopo estrazione da un elettrodo utilizzato in un esperimento galvanostatico a 25 mA per 44 h, d) **4** puro.

di durata. Per identificare a quale specie appartenga lo spettro XRPD finale, l'elettrodo è stato trattato in THF-d₈ per estrarre il complesso dal supporto e con la soluzione ottenuta sono stati acquisiti spettri ¹H e ³¹P-{¹H}-NMR, riportati in figura 30b. Da questi dati è possibile affermare che la specie estratta è il complesso ¹η-O-acetato [Rh(O₂CCH₃)(trop₂NH)(PPh₃)] (**4**), come riportato nella tabella 3. Tale ipotesi è stata poi confermata dal confronto con il complesso **4**, sintetizzato a partire dall'ammina **1** in presenza di acido acetico in THF-d₈. Per valutare la stabilità del complesso **4** supportato su Vulcan XC-72 (**4**@C) è stato preparato un elettrodo e immerso per 12 h in una soluzione acquosa di KOH 2M, successivamente è stato estratto il complesso con THF-d₈, secondo la solita procedura, e ne sono stati acquisiti gli spettri ¹H e ³¹P-{¹H}-NMR. Da questi dati, schematizzati in figura 31, è risultato che solo circa il 50 % di **4**@C è rimasto intatto, l'altra metà si è convertita nel complesso con l'idrossido in posizione equatoriale **5**_{eq}, che ha comunque un ruolo catalitico, e solo in minima parte in quello assiale **5**_{ax}. Perciò, è ipotizzabile imputare alla lenta conversione di **4**@C in **5**_{eq}@C la diminuzione dell'attività delle DAFCs nelle prove di durata quando circa il 50 % di etanolo è convertito in acetato. Gli esperimenti a circuito aperto con un elettrodo con **1**@C, tenuto in una soluzione disaerata di etanolo 10 % w:w e KOH 2M per 44 h a temperatura ambiente in atmosfera controllata (N₂) e in seguito estratto secondo la solita procedura con THF-d₈, ha mostrato una certa attività catalitica nonostante l'assenza di accettori di idrogeno o di elettroni, producendo **4** (48,5 %), **3** (48,5 %) e una piccola quantità delle specie idrossido equatoriale **5**_{eq} (1 %) e assiale **5**_{ax} (2 %).

Per razionalizzare le singole reazioni che avvengono superficie dell'elettrodo sono stati effettuati una serie di esperimenti in fase omogenea in THF-

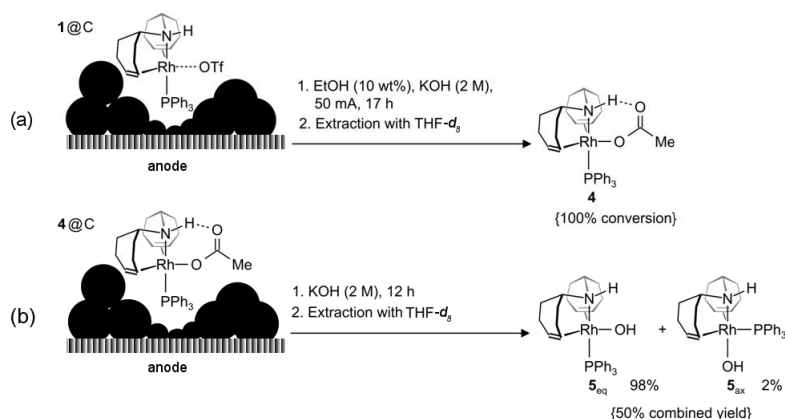


Figura 31: *a)* Conversione del complesso **1@C** nel complesso con acetato **4** in seguito a un esperimento galvanostatico a 50 mA. *b)* Lenta conversione del complesso **4@C** nella specie attiva **5eq@C** e in quella non attiva **5ax@C**.

d₈ (vedi figura 32). Il complesso di partenza **1** [Rh(OTf)(trop₂NH)(PPh₃)] reagisce immediatamente in presenza di KOH 2M in acqua dando l'idrossido complesso equatoriale **5eq** [Rh(OH_{eq})(trop₂NH)(PPh₃)], con rese maggiori del 95 %. A tempi di reazione maggiori si osserva l'isomerizzazione della forma equatoriale in quella assiale. Il complesso **5eq** è in rapido equilibrio con la specie ammidica **2** [Ru(trop₂NH)(PPh₃)], con una costante $K = 5 \text{ M}^{-1}$ determinata con tecnica NMR dalle costanti di accoppiamento $^1J_{\text{RhP}}$. Ciò rappresenta un raro caso in cui una molecola d'acqua è aggiunta reversibilmente a un legame ammidico mediante un metallo di transizione. Quando alla soluzione di **5eq** è aggiunto etanolo in rapporto 3:1 si ottengono immediatamente sia la forma idrurica **3** [Rh(H)(trop₂NH)(PPh₃)] sia il complesso acetato **4** [Ru(O₂CCH₃)(trop₂NH)(PPh₃)] in un rapporto 2:1. Questo risultato è in accordo con quanto ipotizzato nel riquadro dello schema 32b. È quindi l'amide **2**, presente in soluzione grazie al rapido equilibrio con **5eq**, che deidrogena velocemente l'etanolo producendo acetaldeide. Però, l'aldeide prodotta, non è mai stata rilevata nell'ambiente di reazione, essa, infatti, reagisce rapidamente con **5eq** formando il complesso **4** e etanolo (figura 32c), mediante una disproporzione tipo-Cannizzaro. Questa reazione procede attraverso alcuni passaggi fondamentali:

1. L'ossidazione di CH₃CHO avviene solo con la specie **5eq**, l'isomero **5ax** risulta non reattivo.
2. L'idruro **3** reagisce con l'acido acetico dando il complesso con l'acetato **4** e H₂, che rapidamente reagisce con l'amide **2** producendo nuovamente l'idruro **3**.

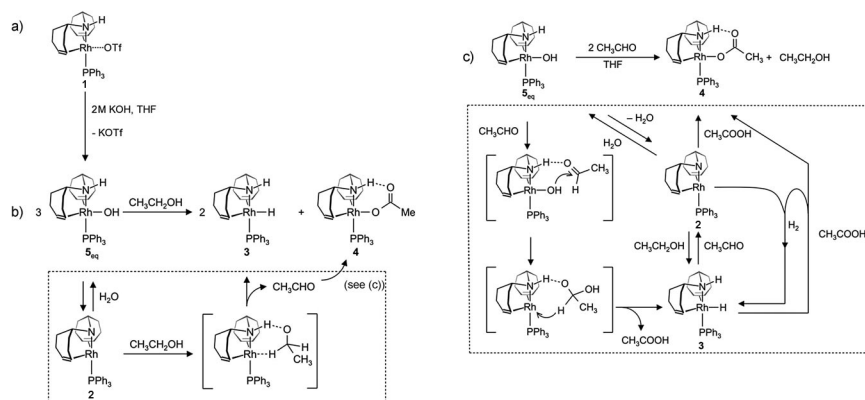


Figura 32: Modello delle reazioni in fase omogenea del complesso **1**, dell'ammide **2** e dell'idrossido **5eq** con KOH, acqua, etanolo e acetaldeide in THF.

3. Alternativamente, l'ammide **2** può aggiungere direttamente l'acido acetico dando **4**.
4. Infine, **5eq** può reagire direttamente con l'acido acetico dando nuovamente **4** e H_2O (reazione non riportata nello schema in figura 32).

Infine, da un esperimento condotto aggiungendo quantità equimolari di etanolo e propionaldeide a una soluzione in THF-d_8 contenente il complesso **5eq** è stato ottenuto selettivamente il complesso con l'acido propionico $[\text{Ru}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ e 1-propanolo. Questo risultato porta a tre importanti considerazioni:

- il complesso **5eq** reagisce selettivamente con le aldeidi;
- questa reazione è più rapida rispetto all'equilibrio tra **5eq** e **2**;
- l'ossidazione dell'aldeide ad acido carbossilico è più veloce rispetto alla deidrogenazione di un alcol nella corrispondente aldeide.

Nonostante le numerose specie coinvolte nell'ossidazione dell'etanolo ad acetato, soltanto l'idruro **3** agisce come mediatore di idrogeno ed elettroni ed è, in ultima analisi, responsabile del funzionamento delle DAFCs realizzate e dell'attività in CV (figure 28a e 29a), la quale mostra un'apprezzabile corrente anodica in corrispondenza del potenziale di inizio della reazione di ossidazione dell'etanolo in presenza di **1@C**; in questo processo, infatti, l'idruro **3** $[\text{RhH}(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ è convertito nell'ammide **2** $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{N})(\text{PPh}_3)]$ liberando due elettroni e due protoni. Dai dati sperimentali ottenuti è possibile ipotizzare un ciclo catalitico sulla superficie dell'elettrodo, schematizzato in figura 33.

Sulla superficie, il complesso **1@C** è rapidamente convertito nell'idrossido **5eq@C** che è in rapido equilibrio con il complesso ammidico **2@C**. Questo

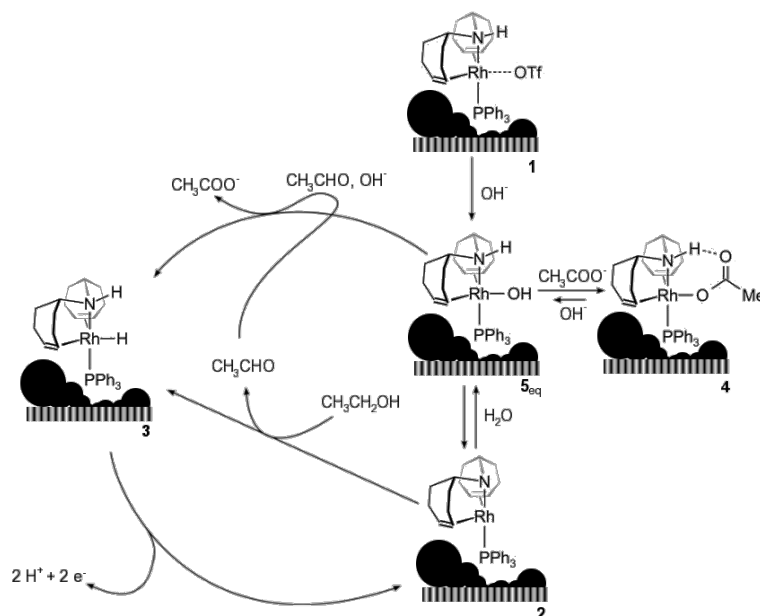


Figura 33: Schema del meccanismo proposto per le reazioni che si verificano sulla superficie di un elettrodo anodico ricoperto da 1@C in una OMFC.

deidrogena l'etanolo ad acetaldeide producendo l'idruro 3@C, che può essere facilmente ossidato sull'elettrodo rilasciando 2 elettroni e due H^+ , neutralizzati dall'ambiente fortemente alcalino utilizzato, riformando l'ammide 2@C. L'acetaldeide può reagire, inoltre, con gli OH^- presenti formando acetato, che può interagire con l'ammide dando 4@C. La stabilità del complesso con acetato è probabilmente la causa della diminuzione della corrente nelle prove di durata delle DAFCs realizzate. Probabilmente, quando la conversione di etanolo in acetato arriva a valori prossimi al 50 % la reazione di scambio tra 4 e 5eq diventa troppo lenta e l'attività diminuisce drasticamente. Riassumendo, il funzionamento sull'elettrodo del complesso è basato sui rapidi equilibri tra specie capaci di catalizzare reazioni diverse:

- deidrogenazione dell'etanolo per mezzo dell'ammide 2;
- deidrogenazione dell'acetaldeide per mezzo di 5eq;
- mediatore di elettroni e H^+ per mezzo dell'idruro 3.

4.4 CONCLUSIONI

È comunemente accettato che gli elettrocatalizzatori composti da nano-particelle metalliche, generalmente a base di Platino o sue leghe, svolgano la loro azione

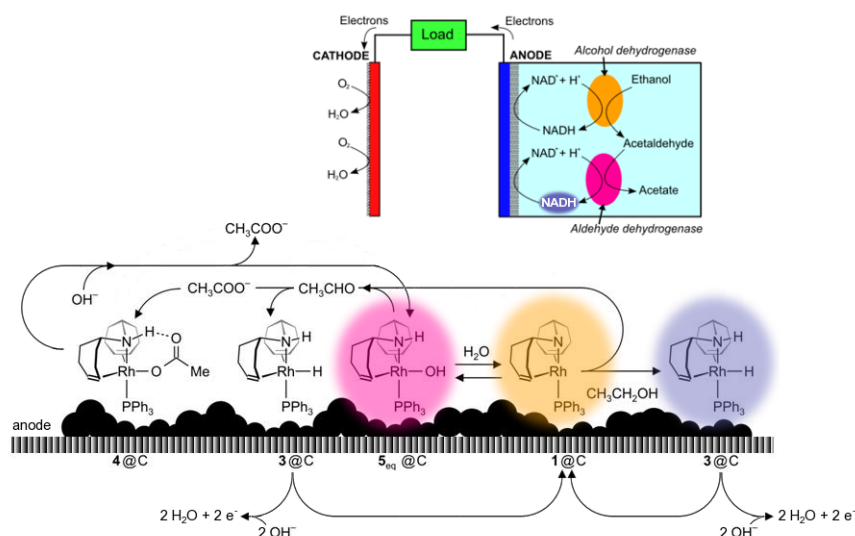


Figura 34: Schema delle similitudini tra il ciclo catalitico di una EBFC e di una OMFC. A colore uguale corrisponde una funzione uguale.

di ossidazione degli alcoli ad acidi carbossilici attraverso intermedi aldeidici, che subiscono la rottura del legame C–H con formazione di specie adsorbite carboniliche, che possono reagire con gruppi OH^- adsorbiti anch'essi, producendo infine l'acido carbossilico. Il meccanismo proposto per l'elettrocatalizzatore $[\text{Ru}(\text{OTf})(\text{trop}_2\text{NH})(\text{PPh}_3)]$ è, invece, sostanzialmente diverso in quanto non sono presenti specie carboniliche adsorbite e neanche la rottura del legame C–H è osservata. Questo ipotetico funzionamento, piuttosto, presenta numerose similitudini con le celle enzimatiche EBFC; in entrambe, infatti, sono presenti sistemi adatti a promuovere differenti reazioni, ma mentre nelle EBFC ci sono due enzimi e un mediatore NAD^+ , nelle OMFC è un suolo complesso di Rh che, grazie a rapidi equilibri, è capace di formare le specie necessarie alle varie reazioni (figura 34):

- deidrogenazione di un alcol (alcol deidrogenasi nella EBFC) per mezzo dell'ammide **2**;
- deidrogenazione di un'aldeide (aldeide deidrogenasi nella EBFC) per mezzo di **5eq**;
- un trasportatore di elettroni e H^+ (NAD^+ nelle EBFC) per mezzo dell'idruro **3**.

Questo studio ha mostrato, per la prima volta, che un complesso organometallico impiegato come anodo in una DAFC, catalizza la reazione di ossidazione selettiva dell'etanolo in acetato. Inoltre, i complessi metallici possono essere facilmente depositati su supporti conduttivi di dimensioni nanometriche,

come ad esempio nano tubi di carbonio, fullereni, nano tubi di titania, ecc. La combinazione di un'architettura molecolare ben definita e un appropriato supporto potrebbe permettere l'ossidazione selettiva di polialcoli in prodotti di rilevanza industriale, senza produzioni di scarti; possono, inoltre, consentire la possibilità di miniaturizzare dispositivi DAFC per applicazioni biologiche o sensoristiche, sfruttando nel contempo, le potenzialità della OMFC di produrre densità di potenze sufficientemente alte.

5 | CONCLUSIONI

Nel corso di questo lavoro di tesi è stata dimostrata la validità dell'impiego di alcoli rinnovabili come combustibili per *fuel cells*. L'uso di questi composti costituisce un'alternativa concreta all'idrogeno, il cui stoccaggio, prima ancora della produzione, è un problema irrisolto la cui soluzione appare ancora lontana. Alcoli quali l'etanolo, l'etilenglicole e il glicerolo si qualificano come rinnovabili poiché possono essere facilmente prodotti dalla fermentazione di biomasse agricole ed anche di rifiuti urbani senza contribuire all'emissione di *gas serra*. Gli alcoli, inoltre, sono candidati ideali come combustibili *verdi* per l'elevata densità energetica e, in quanto liquidi, garantiscono facilità di trasporto e distribuzione. A questo proposito alcuni paesi, tra cui il Brasile, hanno da tempo introdotto l'uso di etanolo come alternativa ai combustibili fossili per i motori a combustione interna, dimostrando la possibilità della realizzazione di infrastrutture collegate alla produzione, distribuzione e consumo degli alcoli rinnovabili.

Per queste ragioni la ricerca scientifica negli ultimi anni si è indirizzata allo sviluppo di celle a combustibile alimentate ad alcoli, operando per l'ottenimento di crescenti efficienze e stabilità. Tuttavia le celle più comuni operano in ambiente acido e manifestano importanti svantaggi, tra i quali la necessità di impiegare platino o sue leghe, sia per l'elettrocatalisi anodica che per quella catodica, e la tendenza di questi elettrocatalizzatori ad essere avvelenati da intermedi carbonilici dovuti all'ossidazione degli alcoli. È opinione dell'autore che tale scelta non sia effettivamente sostenibile, poiché il platino, per ragioni di costo e disponibilità in natura, sembra essere di fatto inapplicabile per commercializzazione delle Fuel cells su larga scala. Per questo motivo, nel presente lavoro si è deciso di sviluppare elettrocatalizzatori anodici per DAFC operanti in ambiente alcalino sostituendo il platino con il palladio che permette una riduzione dei costi, una maggiore disponibilità e una notevole selettività per l'ossidazione degli alcoli nei corrispondenti acidi carbossilici, impedendo quindi la formazione degli intermedi carbonilici che possono, col tempo, passivare i catalizzatori. Inoltre, è noto che in condizioni basiche la reazione di riduzione dell'ossigeno non necessita di catalizzatori a base di metalli nobili, essendo disponibili elettrocatalizzatori catodici a basso costo e di comprovata efficacia a base di ferro e cobalto.

Avendo ben chiare le problematiche sopra esposte, è stato sintetizzato un elettrocatalizzatore composto da nano-particelle metalliche di Pd supportate

su nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT). La scelta di usare questi materiali è motivata dalle loro caratteristiche di alta conducibilità elettronica, alta porosità e per la possibilità di introdurre sulla superficie, senza alterare le altre proprietà, una certa quantità di gruppi ossigenati permettendo così un migliore controllo sulla distribuzione e dimensione delle particelle, che influenzano notevolmente la superficie elettrochimicamente attiva e, di conseguenza, l'attività nel suo complesso. Questo supporto, infatti, ha permesso di sintetizzare delle particelle metalliche di dimensioni ridotte e ottimamente distribuite, con un diametro medio di circa 4 nm. I risultati conseguiti dai test elettrochimici hanno mostrato l'efficacia del palladio nell'ossidazione degli alcoli in ambiente basico e la selettività specifica nei confronti della produzione di acidi carbossilici. Le celle DAFC sono state assemblate con questo elettrocatalizzatore anodico, una membrana Tokuyama Aoo6, un catodo a base di nanoparticelle di Ferro e Cobalto spalmato su carbon cloth e sono state alimentate con soluzioni di KOH 2M contenenti metanolo 10% w:w, etanolo 10% w:w o glicerolo 5% w:w. I test eseguiti hanno mostrato una densità di potenza rispettivamente di 95, 73 e 78 cm^{-2} a 80 °C, valori che pongono questi sistemi tra i più promettenti se confrontati con altri riportati in letteratura che presentano invece dei picchi di densità di potenza di poche decine di mW cm^{-2} alla stessa temperatura.

Per paragone, è stato sintetizzato anche un elettrocatalizzatore costituito da nanoparticelle di una lega PtRu supportate sui MWCNT. Questo materiale, invece, ha mostrato delle particelle con un diametro medio superiore ai 6 nm e con una larga distribuzione. I test in semicella hanno evidenziato una discreta attività solo nell'ossidazione in ambiente acido di metanolo, mentre è trascurabile quella verso l'etanolo e il glicerolo. Le DMFC, realizzate utilizzando questo elettrocatalizzatore all'anodo, la membrana a scambio acido Nafion[®] e un catodo commerciale a base di Pt/C, hanno prodotto con metanolo 10% w:w una potenza di picco di circa 22 mW cm^{-2} a 80 °C, che è in linea con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi.

Dagli studi eseguiti è possibile dedurre che il palladio, impiegato come elettrocatalizzatore anodico in una DAFC operante in ambiente basico e alimentata ad alcoli, possa rappresentare un'alternativa concreta ai consueti catalizzatori a base di platino e sue leghe per DAFC che operano in ambiente acido. Inoltre, l'uso dei MWCNT come supporto su cui disperdere le particelle metalliche si è dimostrata una buona scelta date le caratteristiche morfologiche del catalizzatore di palladio. Infine, i composti carbossilici selettivamente prodotti dalle DAFC in ambiente basico hanno un valore commerciale superiore agli alcoli utilizzati, rendendo così possibile osservare questi sistemi come un reattore chimico, mediante il quale non solo è realizzata una trasformazione selettiva dei reagenti nel prodotto desiderato, ma è anche prodotta energia

elettrica. Questo sistema, quindi, è capace di realizzare in modo *innovativo* e interamente *sostenibile*, un processo industriale altrimenti costoso e inquinante, come ad esempio la produzione di acido acetico.

Dall'esperienza consolidata con gli elettrocatalizzatori usati nelle DAFC, sono stati realizzati altri catalizzatori a base di palladio con cui sono stati assemblati degli elettrolizzatori monoplanari PME. Lo scopo, in questo caso, è di suggerire un metodo per la riduzione del costo della produzione di idrogeno dagli attuali 5 €kg^{-1} verso i 2 €kg^{-1} , obiettivo del DOE e di altri organi europei. L'idea proposta, infatti, è l'accoppiamento della reazione di ossidazione selettiva degli alcoli in ambiente alcalino con quella di evoluzione di idrogeno. In questo modo l'alcol permette una richiesta energetica notevolmente inferiore rispetto all'elettrolisi dell'acqua, fornendo, in definitiva, un sistema valido ed efficiente per la produzione di idrogeno con un minore dispendio energetico e senza alcuna emissione di gas nocivi o inquinanti. Gli elettrocatalizzatori a base di palladio utilizzati per assemblare degli elettrolizzatori PME permettono, in presenza di soluzioni acquose di etanolo, la produzione di idrogeno richiedendo circa $1,5\text{--}2,0 \text{ kWh Nm}^{-3}$, cioè circa la metà dell'energia necessaria rispetto a normali PME alcalini ($3,54 \text{ kWh Nm}^{-3}$). Questo processo, quindi, permette una drastica diminuzione del costo di produzione per via elettrolitica dell'idrogeno e una contemporanea produzione di composti carbossilici con un valore commerciale superiore rispetto ai reagenti utilizzati, ad esempio utilizzando etanolo per ogni kg di H_2 prodotto si ottengono anche circa 25 kg di acetato di potassio. Dallo sviluppo di questi studi è stata anche progettata una cella a combustibile autosostenibile: un PME alimentato con una soluzione acquosa di etanolo permette, già con un potenziale di 0,4 V e un consumo di 80 mW, la produzione di $1,4 \text{ ml/min}$ di H_2 ; questo può esser utilizzato per alimentare una PEMFC capace di produrre circa 150 mW a 0,85 V; l'energia così prodotta può esser riutilizzata in parte per alimentare il processo elettrolitico rendendo comunque disponibili circa 70 mW.

Infine, è stata valutata la possibilità di utilizzare dei complessi organometallici negli elettrocatalizzatori con lo scopo di controllare la selettività della reazione di ossidazione degli alcoli anche attraverso un'opportuna architettura molecolare. Inoltre, la possibilità di realizzare processi catalitici *single-site*, come già dimostrato per la reazione di riduzione dell'ossigeno con complessi di ftalocianina con ferro o cobalto, può permettere una drastica riduzione del carico metallico senza influenzare negativamente le prestazioni. Sfruttando le numerose esperienze nel settore della catalisi omogenea presenti nel gruppo di ricerca, è stato realizzato il primo esempio di un elettrocatalizzatore anodico composto da un complesso organometallico di Rh(I) stabilizzato dalla trifenilfosfina PPh_3 e da un legante ammino-dienico come il Trop_2NH . L'innovativo elettrocatalizzatore è stato utilizzato come anodo per assemblare delle

celle denominate OMFC (*OrganoMetallic Fuel Cell*), contenenti delle MEA realizzate anche con un catodo a base di Fe-Co ed una membrana Tokuyama Aoo6 a scambio anionico. I risultati dei test condotti hanno mostrato la sorprendentemente capacità dell'elettrocatalizzatore di ossidare selettivamente alcoli come etanolo, glicerolo e 1,2-propandiolo nei corrispondenti acidi carbossilici e di produrre, con etanolo, un massimo di densità di potenza di circa 25 cm^{-2} a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. È stato realizzato, quindi, uno studio modello in fase omogenea per comprenderne il meccanismo di ossidazione dei combustibili, osservando così la formazione in ambiente basico di tre differenti complessi organometallici aventi un preciso ruolo nella reazione di ossidazione degli alcoli in acidi carbossilici. I risultati ottenuti aprono la strada all'uso dei complessi organometallici come elettrocatalizzatori anodici per DAFC, permettendo di progettare dispositivi miniaturizzati per applicazioni biologiche o sensoristiche ed in generale ad una loro applicazione in biocatalisi.

Il lavoro svolto durante l'attività di ricerca di questa tesi di dottorato, ha prodotto 9 articoli pubblicati su riviste internazionali peer-reviewed ad alto impact factor, due brevetti di invenzione industriale e numerose comunicazioni a convegni nazionali ed internazionali. In particolare, due pubblicazioni hanno rappresentato la *cover* della rivista (ChemSusChem) sui quali sono stati pubblicati ed un articolo è stato pubblicato su Angewandte Chemie International Editin come **VIP**, *very important paper*.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A., G. (2008), «Climate Change Models», p. 603. (Citato a pagina [1](#).)
- [2] AN, G., YU, P., MAO, L., SUN, Z., LIU, Z., MIAO, S., MIAO, Z. e DING, K. (2007), «Synthesis of PtRu/carbon nanotube composites in supercritical fluid and their application as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells», *Carbon*, vol. 45 (3), p. 536. (Citato a pagina [31](#).)
- [3] ANDÚJAR, J. e SEGURA, F. (2009), «Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13 (9), p. 2309. (Citato a pagina [4](#).)
- [4] ANNEN, S. P., BAMBAGIONI, V., BEVILACQUA, M., FILIPPI, J., MARCHIONNI, A., OBERHAUSER, W., SCHÄFFNER, H., VIZZA, F., BIANCHINI, C. e GRÄTZMACHER, H. (2010), «A biologically inspired organometallic fuel cell (OMFC) that converts renewable alcohols into energy and chemicals», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 49 (40), p. 7229–33. (Citato a pagina [56](#).)
- [5] ANTOLINI, E. (2007), «Catalysts for direct ethanol fuel cells», *Journal of Power Sources*, vol. 170 (1), p. 1. (Citato alle pagine [55](#), [63](#) e [64](#).)
- [6] ANTOLINI, E. (2009), «Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88 (1-2), p. 1. (Citato a pagina [24](#).)
- [7] BABIKER, M. (2002), «The evolution of a climate regime: Kyoto to Marrakech and beyond», *Environmental Science Policy*, vol. 5 (3), p. 195. (Citato alle pagine [2](#) e [39](#).)
- [8] BAGOTSY, V. (2009), *Fuel Cells Problems and Solutions*. (Citato alle pagine [6](#), [9](#) e [12](#).)
- [9] BAMBAGIONI, V., BIANCHINI, C., FILIPPI, J., OBERHAUSER, W., MARCHIONNI, A., VIZZA, F., PSARO, R., SORDELLI, L., FORESTI, M. L. e INNOCENTI, M. (2009), «Ethanol oxidation on electrocatalysts obtained by spontaneous deposition of palladium onto nickel-zinc materials», *ChemSusChem*, vol. 2 (1), p. 99–112. (Citato alle pagine [43](#), [45](#), [47](#) e [63](#).)
- [10] BAMBAGIONI, V., BIANCHINI, C., MARCHIONNI, A., FILIPPI, J., VIZZA, F., TEDDY, J., SERP, P. e ZHIANI, M. (2009), «Pd and Pt-Ru anode electrocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes and their use in

passive and active direct alcohol fuel cells with an anion-exchange membrane (alcohol=methanol, ethanol, glycerol)», *Journal of Power Sources*, vol. 190 (2), p. 241. (Citato a pagina [20](#).)

- [11] BAMBAGIONI, V., BEVILACQUA, M., BIANCHINI, C., FILIPPI, J., LAVACCHI, A., MARCHIONNI, A., VIZZA, F. e SHEN, P. K. (2010), «Self-sustainable production of hydrogen, chemicals, and energy from renewable alcohols by electrocatalysis.», *ChemSusChem*, vol. 3 (7), p. 851–5. (Citato a pagina [53](#).)
- [12] BAMBAGIONI, V., BIANCHINI, C., FILIPPI, J., LAVACCHI, A., OBERHAUSER, W., MARCHIONNI, A., MONETTI, S., VIZZA, F., PSARO, R. e DAL SANTO, V. (2010), «Single-Site and Nanosized Fe-Co Electrocatalysts for Oxygen Reduction: Synthesis; Characterization and Catalytic Performance», *Journal of Power Sources*, vol. 1 (1), p. 1. (Citato alle pagine [13](#), [22](#), [23](#), [33](#), [35](#), [55](#) e [59](#).)
- [13] BARRETO, L., MAKIHIRA, A. e RIAHI, K. (2003), «The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28 (3), p. 267. (Citato alle pagine [9](#) e [39](#).)
- [14] BEG, N. (2002), «Linkages between climate change and sustainable development», *Climate Policy*, vol. 2 (2-3), p. 129. (Citato alle pagine [2](#), [39](#) e [40](#).)
- [15] BEHM, R. e JUSYS, Z. (2006), «The potential of model studies for the understanding of catalyst poisoning and temperature effects in polymer electrolyte fuel cell reactions», *Journal of Power Sources*, vol. 154 (2), p. 327. (Citato alle pagine [10](#) e [11](#).)
- [16] BIANCHINI, C. e SHEN, P. K. (2009), «Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells.», *Chem. Rev.*, vol. 109 (9), p. 4183–206. (Citato alle pagine [12](#), [55](#), [63](#) e [64](#).)
- [17] BIANCHINI, C., BAMBAGIONI, V., FILIPPI, J., MARCHIONNI, A., VIZZA, F., BERT, P. e TAMPUCCI, A. (2009), «Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells», *Electrochemistry Communications*, vol. 11 (5), p. 1077. (Citato alle pagine [12](#), [63](#) e [64](#).)
- [18] BISHOP, P. (1986), «Method of absolute energy vectors and application to hydrogen», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 11 (10), p. 669. (Citato a pagina [40](#).)
- [19] BOCKRIS, J. (2002), «The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27 (7-8), p. 731. (Citato alle pagine [3](#), [4](#), [9](#) e [40](#).)

- [20] BOLZÁN, A. (1992), «The electrochemical behaviour of hydrous palladium oxide layers formed at high positive potentials in different electrolyte solutions», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 322 (1-2), p. 247. (Citato a pagina [28](#).)
- [21] CHARLIER, J.-C. (2002), «Defects in Carbon Nanotubes», *Accounts of Chemical Research*, vol. 35 (12), p. 1063. (Citato a pagina [16](#).)
- [22] CHEN, T., BARTON, S. C., BINYAMIN, G., GAO, Z., ZHANG, Y., KIM, H.-H. e HELLER, A. (2001), «A Miniature Biofuel Cell», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123 (35), p. 8630. (Citato a pagina [63](#).)
- [23] CHERRY, R. (2004), «A hydrogen utopia?», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29 (2), p. 125. (Citato alle pagine [4](#) e [9](#).)
- [24] CHUNG, Y.-H. e JOU, S. (2005), «Carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 92 (1), p. 256. (Citato a pagina [17](#).)
- [25] COOPER, M. e BOTTE, G. G. (2006), «Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate», *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153 (10), p. A1894. (Citato a pagina [43](#).)
- [26] COUTANCEAU, C., DEMARCONNAY, L., LAMY, C. e LEGER, J. (2006), «Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC)», *Journal of Power Sources*, vol. 156 (1), p. 14. (Citato alle pagine [32](#) e [63](#).)
- [27] CRACKNELL, J. A., VINCENT, K. A. e ARMSTRONG, F. A. (2008), «Enzymes as working or inspirational electrocatalysts for fuel cells and electrolysis.», *Chem. Rev.*, vol. 108 (7), p. 2439–61. (Citato a pagina [63](#).)
- [28] DAI, H. (2002), «Carbon Nanotubes:Â Synthesis, Integration, and Properties», *Accounts of Chemical Research*, vol. 35 (12), p. 1035. (Citato alle pagine [15](#) e [16](#).)
- [29] DOBEREINER, G. E. e CRABTREE, R. H. (2010), «Dehydrogenation as a substrate-activating strategy in homogeneous transition-metal catalysis.», *Chem. Rev.*, vol. 110 (2), p. 681–703. (Citato a pagina [55](#).)
- [30] DUMITRICA, T. (2002), «Curvature-induced polarization in carbon nanoshells», *Chemical Physics Letters*, vol. 360 (1-2), p. 182. (Citato a pagina [16](#).)
- [31] DUNN, S. (2004), «Hydrogen, History of», p. 241. (Citato a pagina [41](#).)
- [32] GERVASIO, D. (2009), «New Materials», p. 420. (Citato a pagina [10](#).)

- [33] GOLTSOV, V. (2001), «From hydrogen economy to hydrogen civilization», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26 (9), p. 909. (Citato alle pagine [9](#) e [40](#).)
- [34] GOVINDARAI, A. e RAO, C. (2004), *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, vol. 1, Wiley-VCH. (Citato alle pagine [15](#) e [16](#).)
- [35] GRDEN, M., LUKASZEWSKI, M., JERKIEWICZ, G. e CZERWINSKI, A. (2008), «Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption», *Electrochimica Acta*, vol. 53 (26), p. 7583. (Citato alle pagine [26](#) e [27](#).)
- [36] GUO, T., NIKOLAEV, P., THESS, A., COLBERT, D. e SMALLEY, R. (1995), «Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization», *Chemical Physics Letters*, vol. 243 (1-2), p. 49. (Citato a pagina [17](#).)
- [37] HAMADA, N., SAWADA, S.-I. e OSHIYAMA, A. (1992), «New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules», *Physical Review Letters*, vol. 68 (10), p. 1579. (Citato a pagina [15](#).)
- [38] HAMON, M. A., CHEN, J., HU, H., CHEN, Y., ITKIS, M. E., RAO, A. M., EKLUND, P. C. e HADDON, R. C. (1999), «Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes», *Advanced Materials*, vol. 11 (10), p. 834. (Citato a pagina [16](#).)
- [39] HOU, H., SUN, G., HE, R., WU, Z. e SUN, B. (2008), «Alkali doped polybenzimidazole membrane for high performance alkaline direct ethanol fuel cell», *Journal of Power Sources*, vol. 182 (1), p. 95. (Citato alle pagine [35](#) e [63](#).)
- [40] HU, C. (1996), «Voltammetric investigation of palladium oxides III: Effects of hydration and pH on the electrocatalytic properties of Pd(IV)/Pd(II) and the reduction behaviour of palladous oxide», *Electrochimica Acta*, vol. 41 (9), p. 1505. (Citato alle pagine [26](#) e [27](#).)
- [41] HU, F., CHEN, C., WANG, Z., WEI, G. e SHEN, P. (2006), «Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst», *Electrochimica Acta*, vol. 52 (3), p. 1087. (Citato a pagina [29](#).)
- [42] HUANG, J., LIU, Z., HE, C. e GAN, L. M. (2005), «Synthesis of PtRu nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell.», *J Phys Chem B*, vol. 109 (35), p. 16 644–9. (Citato a pagina [31](#).)

- [43] IJIMA, S. (1991), «Helical microtubules of graphitic carbon», *Nature*, vol. 354 (6348), p. 56. (Citato alle pagine [15](#) e [17](#).)
- [44] ION, D. (1979), «World energy supplies», *Proceedings of the Geologists' Association*, vol. 90 (4), p. 193. (Citato alle pagine [2](#), [9](#) e [40](#).)
- [45] JENG, K., CHIEN, C., HSU, N., YEN, S., CHIOU, S., LIN, S. e HUANG, W. (2006), «Performance of direct methanol fuel cell using carbon nanotube-supported Pt-Ru anode catalyst with controlled composition», *Journal of Power Sources*, vol. 160 (1), p. 97. (Citato a pagina [35](#).)
- [46] JENG, K., CHIEN, C., HSU, N., HUANG, W., CHIOU, S. e LIN, S. (2007), «Fabrication and impedance studies of DMFC anode incorporated with CNT-supported high-metal-content electrocatalyst», *Journal of Power Sources*, vol. 164 (1), p. 33. (Citato alle pagine [31](#) e [35](#).)
- [47] JOS'-YACAMÁN, M., MIKI-YOSHIDA, M., RENDÓN, L. e SANTIESTEBAN, J. G. (1993), «Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure», *Applied Physics Letters*, vol. 62 (2), p. 202. (Citato a pagina [17](#).)
- [48] KARAKOSTA, C., DOUKAS, H. e PSARRAS, J. (2010), «Technology transfer through climate change: Setting a sustainable energy pattern», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14 (6), p. 1546. (Citato a pagina [2](#).)
- [49] KATZ, E., BÄCKMANN, A. F. e WILLNER, I. (2001), «Self-Powered Enzyme-Based Biosensors», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123 (43), p. 10752. (Citato a pagina [63](#).)
- [50] KORHONEN, R. (1999), «Contribution of industrial and developing countries to the atmospheric CO₂ concentrations – impact of the Kyoto protocol», *Environmental Science Policy*, vol. 2 (4-5), p. 381. (Citato a pagina [2](#).)
- [51] KREUTER, W. (1998), «Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23 (8), p. 661. (Citato a pagina [41](#).)
- [52] KRUGER, P. (2001), «Electric power requirement for large-scale production of hydrogen fuel for the world vehicle fleet», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26 (11), p. 1137. (Citato a pagina [9](#).)
- [53] KURZWEIL, P. (2009), «Fuel Cells», p. 579. (Citato a pagina [4](#).)
- [54] LAMY, C. (2002), «Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)», *Journal of Power Sources*, vol. 105 (2), p. 283. (Citato a pagina [31](#).)

- [55] LAU, C. H., CERVINI, R., CLARKE, S. R., MARKOVIC, M. G., MATISONS, J. G., HAWKINS, S. C., HUYNH, C. P. e SIMON, G. P. (2008), «The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes», *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 10 (S1), p. 77. (Citato a pagina [16](#).)
- [56] LI, J., CHENG, S., ZHAO, Q., LONG, P. e DONG, J. (2009), «Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34 (3), p. 1377. (Citato a pagina [9](#).)
- [57] LIANG, Z., ZHAO, T., XU, J. e ZHU, L. (2009), «Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media», *Electrochimica Acta*, vol. 54 (8), p. 2203. (Citato alle pagine [27](#) e [29](#).)
- [58] LIU, H., SONG, C., ZHANG, L., ZHANG, J., WANG, H. e WILKINSON, D. (2006), «A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell», *Journal of Power Sources*, vol. 155 (2), p. 95. (Citato alle pagine [16](#), [31](#) e [35](#).)
- [59] LIU, Z., LING, X., GUO, B., HONG, L. e LEE, J. (2007), «Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation», *Journal of Power Sources*, vol. 167 (2), p. 272. (Citato a pagina [35](#).)
- [60] LU, X. e CHEN, Z. (2005), «Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (< C₆₀) and single-walled carbon nanotubes.», *Chem. Rev.*, vol. 105 (10), p. 3643–96. (Citato alle pagine [15](#) e [16](#).)
- [61] LUND, H. (2006), «The Kyoto mechanisms and technological innovation», *Energy*, vol. 31 (13), p. 2325. (Citato a pagina [2](#).)
- [62] MAHAPATRA, S., DUTTA, A. e DATTA, J. (2010), «Temperature effect on the electrode kinetics of ethanol oxidation on Pd modified Pt electrodes and the estimation of intermediates formed in alkali medium», *Electrochimica Acta*, vol. 55 (28), p. 9097. (Citato alle pagine [10](#) e [11](#).)
- [63] MAIRE, P., BÄTTNER, T., BREHER, F., LE FLOCH, P. e GRÄTZMACHER, H. (2005), «Heterolytic splitting of hydrogen with rhodium(I) amides.», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44 (39), p. 6318–23. (Citato a pagina [55](#).)
- [64] MANY (2003), *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 3, John Wiley and Sons, Ltd. (Citato a pagina [11](#).)

- [65] MARBÀN, G. e VALDÉS-SOLÍS, T. (2007), «Towards the hydrogen economy?», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32 (12), p. 1625. (Citato alle pagine 9 e 39.)
- [66] MATSUMURA, H. (2001), «Japanese ratification of the Kyoto Protocol», *Climate Policy*, vol. 1 (3), p. 343. (Citato a pagina 2.)
- [67] MATSUOKA, K., IRIYAMA, Y., ABE, T., MATSUOKA, M. e OGUMI, Z. (2005), «Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane», *Journal of Power Sources*, vol. 150, p. 27. (Citato alle pagine 32, 35 e 63.)
- [68] MATSUOKA, K., IRIYAMA, Y., ABE, T., MATSUOKA, M. e OGUMI, Z. (2005), «Electro-oxidation of methanol and ethylene glycol on platinum in alkaline solution: Poisoning effects and product analysis», *Electrochimica Acta*, vol. 51 (6), p. 1085. (Citato alle pagine 10 e 12.)
- [69] MCDOWALL, W. e EAMES, M. (2007), «Towards a sustainable hydrogen economy: A multi-criteria sustainability appraisal of competing hydrogen futures», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32 (18), p. 4611. (Citato a pagina 9.)
- [70] MCGOWAN, F. (1991), «Controlling the greenhouse effect The role of renewables», *Energy Policy*, vol. 19 (2), p. 110. (Citato a pagina 40.)
- [71] MENON, M. (2000), «Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls», *Chemical Physics Letters*, vol. 320 (5-6), p. 425. (Citato a pagina 16.)
- [72] METZ, B. (2002), «Towards an equitable global climate change regime: compatibility with Article 2 of the Climate Change Convention and the link with sustainable development», *Climate Policy*, vol. 2 (2-3), p. 211. (Citato a pagina 2.)
- [73] MINTMIRE, J. W., DUNLAP, B. I. e WHITE, C. T. (1992), «Are fullerene tubules metallic?», *Physical Review Letters*, vol. 68 (5), p. 631. (Citato a pagina 15.)
- [74] MOMIRLAN, M. (1999), «Recent directions of world hydrogen production», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 3 (2-3), p. 219. (Citato alle pagine 4, 41 e 43.)
- [75] MONTHIOX, M. e KUZNETSOV, V. (2006), «Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?», *Carbon*, vol. 44 (9), p. 1621. (Citato a pagina 15.)

- [76] MORIARTY, P. e HONNERY, D. (2010), «A hydrogen standard for future energy accounting?», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35 (22), p. 12 374. (Citato a pagina [9](#).)
- [77] MURADOV, N. e VEZIROLU, T. (2005), «From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30 (3), p. 225. (Citato a pagina [9](#).)
- [78] NAJAM, A. (2003), «Integrating sustainable development into the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change», *Climate Policy*, vol. 3, p. S9. (Citato a pagina [2](#).)
- [79] NAKAZAWA, S., YOKOMORI, T. e MIZOMOTO, M. (2005), «Flame synthesis of carbon nanotubes in a wall stagnation flow», *Chemical Physics Letters*, vol. 403 (1-3), p. 158. (Citato a pagina [17](#).)
- [80] OBERTHÜR, S. (2003), «Institutional interaction to address greenhouse gas emissions from international transport: ICAO, IMO and the Kyoto Protocol», *Climate Policy*, vol. 3 (3), p. 191. (Citato a pagina [1](#).)
- [81] ORECCHINI, F. (2006), «The era of energy vectors», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31 (14), p. 1951. (Citato a pagina [40](#).)
- [82] ROBINSON, J. (2004), «Squaring the circle? Some thoughts on the idea of sustainable development», *Ecological Economics*, vol. 48 (4), p. 369. (Citato a pagina [2](#).)
- [83] SAHA, D. e DENG, S. (2010), «Hydrogen Adsorption on Metal-Organic Framework MOF-177», *Tsinghua Science Technology*, vol. 15 (4), p. 363. (Citato a pagina [9](#).)
- [84] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G. e DRESSELHAUS, M. S. (1992), «Electronic structure of chiral graphene tubules», *Applied Physics Letters*, vol. 60 (18), p. 2204. (Citato a pagina [15](#).)
- [85] SATISHKUMAR, B. C., GOVINDARAJ, A., MOFOKENG, J., SUBBANNA, G. N. e RAO, C. N. R. (1999), «Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes», *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 29 (21), p. 4925. (Citato a pagina [17](#).)
- [86] SCOTT, K., YU, E., VLACHOGIANNOPOULOS, G., SHIVARE, M. e DUTEANU, N. (2008), «Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell», *Journal of Power Sources*, vol. 175 (1), p. 452. (Citato alle pagine [31](#) e [35](#).)

- [87] SHAH, A., SUI, P., KIM, G. e YE, S. (2007), «A transient PEMFC model with CO poisoning and mitigation by O₂ bleeding and Ru-containing catalyst», *Journal of Power Sources*, vol. 166 (1), p. 1. (Citato alle pagine [5](#), [9](#) e [12](#).)
- [88] SHEN, P. e XU, C. (2006), «Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts», *Electrochemistry Communications*, vol. 8 (1), p. 184. (Citato alle pagine [28](#) e [29](#).)
- [89] SHINNAR, R. (2003), «The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars», *Technology in Society*, vol. 25 (4), p. 455. (Citato alle pagine [9](#) e [41](#).)
- [90] SINGH, J., ZHANG, X. G., LI, H. L., SINGH, A. e SINGH, R. (2008), «Electrocatalytic Activities of Pd-Ni Nanoparticles Obtained on Multiwalled Carbon Nanotubes towards Oxygen Evolution in 1M KOH», *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, p. 416. (Citato a pagina [26](#).)
- [91] SOLHY, A., MACHADO, B., BEAUSOLEIL, J., KIHN, Y., GONCALVES, F., PEREIRA, M., ORFAO, J., FIGUEIREDO, J., FARIA, J. e SERP, P. (2008), «MWCNT activation and its influence on the catalytic performance of Pt/MWCNT catalysts for selective hydrogenation», *Carbon*, vol. 46 (9), p. 1194. (Citato a pagina [24](#).)
- [92] SOMOT, S., SEVAULT, F., DEQUE, M. e CREPON, M. (2008), «21st century climate change scenario for the Mediterranean using a coupled atmosphere-ocean regional climate model», *Global and Planetary Change*, vol. 63 (2-3), p. 112. (Citato a pagina [1](#).)
- [93] SONG, S., ZHOU, W., LIANG, Z., CAI, R., SUN, G., XIN, Q., STERGIOPOULOS, V. e TSIKAKARAS, P. (2005), «The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 55 (1), p. 65. (Citato alle pagine [27](#) e [31](#).)
- [94] STREIMIKIENE, D. e GIRDZIJIAUSKAS, S. (2009), «Assessment of post-Kyoto climate change mitigation regimes impact on sustainable development», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13 (1), p. 129. (Citato a pagina [2](#).)
- [95] SUMANASEKERA, G., ADU, C., FANG, S. e EKLUND, P. (2000), «Effects of Gas Adsorption and Collisions on Electrical Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes», *Physical Review Letters*, vol. 85 (5), p. 1096. (Citato a pagina [16](#).)

- [96] SZYNKARCZUK, J., KOMOROWSKI, P. e DONINI, J. (1995), «Redox reactions of hydrosulphide ions on the platinum electrode-II. An impedance spectroscopy study and identification of the polysulphide intermediates», *Electrochimica Acta*, vol. 40 (4), p. 487. (Citato a pagina [26](#).)
- [97] TAKE, T., TSURUTANI, K. e UMEDA, M. (2007), «Hydrogen production by methanolâwater solution electrolysis», *Journal of Power Sources*, vol. 164 (1), p. 9. (Citato alle pagine [41](#) e [43](#).)
- [98] TEDDY, J. (2009), *CVD synthesis of carbon nanostructures and their applications as supports in catalysis: Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-Ru bimetallic catalyst - Electrocatalyst for electrodes in polyelectrolyte membrane fuel cells*, Tesi di dottorato, Institut National Polytechnique de Toulouse - Toulouse University. (Citato a pagina [20](#).)
- [99] TOKE, D. (2008), «The EU Renewables DirectiveâWhat is the fuss about trading?», *Energy Policy*, vol. 36 (8), p. 3001. (Citato a pagina [40](#).)
- [100] TRINCADO, M., GRÜTZMACHER, H., VIZZA, F. e BIANCHINI, C. (2010), «Domino rhodium/palladium-catalyzed dehydrogenation reactions of alcohols to acids by hydrogen transfer to inactivated alkenes.», *Chemistry*, vol. 16 (9), p. 2751-7. (Citato a pagina [55](#).)
- [101] US-DOE (2002), *Fuel Cell Handbook*, US-DOE, sixth edition ed. (Citato alle pagine [6](#), [9](#) e [41](#).)
- [102] VERMA, A. e BASU, S. (2005), «Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell», *Journal of Power Sources*, vol. 145 (2), p. 282. (Citato a pagina [32](#).)
- [103] VIGIER, F., ROUSSEAU, S., COUTANCEAU, C., LEGER, J.-M. e LAMY, C. (2006), «Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell», *Topics in Catalysis*, vol. 40 (1-4), p. 111. (Citato alle pagine [29](#), [55](#) e [63](#).)
- [104] VIGUIER, L. (2003), «The costs of the Kyoto Protocol in the European Union», *Energy Policy*, vol. 31 (5), p. 459. (Citato alle pagine [2](#) e [39](#).)
- [105] VITSE, F., COOPER, M. e BOTTE, G. (2005), «On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production», *Journal of Power Sources*, vol. 142 (1-2), p. 18. (Citato alle pagine [41](#) e [43](#).)
- [106] WANG, L., BAMBAGIONI, V., BEVILACQUA, M., BIANCHINI, C., FILIPPI, J., LAVACCHI, A., MARCHIONNI, A., VIZZA, F., FANG, X. e SHEN, P. K. (2010), «Sodium borohydride as an additive to enhance the performance of direct ethanol fuel cells», *Journal of Power Sources*, vol. 195 (24), p. 8036. (Citato a pagina [27](#).)

- [107] WANG, Z., HU, F. e SHEN, P. (2006), «Carbonized porous anodic alumina as electrocatalyst support for alcohol oxidation», *Electrochemistry Communications*, vol. 8 (11), p. 1764. (Citato alle pagine [27](#) e [28](#).)
- [108] WEART, S. (2010), «The development of general circulation models of climate», *Studies In History and Philosophy of Science Part B: Studies In History and Philosophy of Modern Physics*, vol. 41 (3), p. 208. (Citato a pagina [1](#).)
- [109] WILBANKS, T. (2003), «Integrating climate change and sustainable development in a place-based context», *Climate Policy*, vol. 3, p. S147. (Citato a pagina [2](#).)
- [110] WINTER, C. (1989), «Hydrogen energy – a sustainable development towards a world energy supply system for future decades», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 14 (11), p. 785. (Citato alle pagine [3](#) e [9](#).)
- [111] XING, Y. (2004), «Synthesis and Electrochemical Characterization of Uniformly-Dispersed High Loading Pt Nanoparticles on Sonochemically-Treated Carbon Nanotubes», *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108 (50), p. 19 255. (Citato a pagina [16](#).)
- [112] XU, C., TIAN, Z., SHEN, P. e JIANG, S. (2008), «Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media», *Electrochimica Acta*, vol. 53 (5), p. 2610. (Citato alle pagine [27](#) e [28](#).)
- [113] YOHE, G. (2000), «Equity and the Kyoto Protocol: measuring the distributional effects of alternative emissions trading regimes», *Global Environmental Change*, vol. 10 (2), p. 121. (Citato alle pagine [2](#) e [39](#).)
- [114] YU, X. e YE, S. (2007), «Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst», *Journal of Power Sources*, vol. 172 (1), p. 145. (Citato a pagina [5](#).)
- [115] ZHAO, Z., T.S. AND LIANG e J.B., X. (2009), «Overview», p. 362. (Citato a pagina [10](#).)
- [116] ZHENG, H., LI, Y., CHEN, S. e SHEN, P. (2006), «Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation», *Journal of Power Sources*, vol. 163 (1), p. 371. (Citato a pagina [24](#).)
- [117] ZHONG, J. e STOCKS, G. M. (2005), «Morphological evolution of metal nanoparticles on surfaces of carbon nanotubes», *Applied Physics Letters*, vol. 87 (13), p. 133 105. (Citato a pagina [16](#).)

- [118] ZWEIFEL, T., NAUBRON, J.-V. e GRÜTZMACHER, H. (2009), «Catalyzed dehydrogenative coupling of primary alcohols with water, methanol, or amines.», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48 (3), p. 559–63. (Citato a pagina [55](#).)
- [119] ZWEIFEL, T., NAUBRON, J.-V., BÜTTNER, T., OTT, T. e GRÜTZMACHER, H. (2008), «Ethanol as hydrogen donor: highly efficient transfer hydrogenations with rhodium(I) amides.», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 47 (17), p. 3245–9. (Citato a pagina [55](#).)

RINGRAZIAMENTI

Quando si arriva a scrivere i ringraziamenti significa che si è finalmente finito di scrivere la tesi e che, soprattutto, si è finito un ciclo importante della propria vita. Come nei titoli di coda di un film, si vorrebbe inserire tutti coloro che in un qualche modo hanno partecipato a questo periodo di formazione, non solo con un contributo effettivo ma anche per la compagnia di un caffè. Il vero problema dei ringraziamenti è che sono sempre relegati alla fine... ed io adesso non ho tempo! È inutile: finisco sempre all'ultimo momento, e va bene! Sono proprio un gran ritardatario!

Ma del resto, voi mi conoscete bene e avete imparato anche a sopportare questo mio difetto.

E allora mi sbrigherò, non abbiate a male, a ringraziare chi più di altri ha partecipato alla stesura di questa tesi a vario titolo.

Il primo grazie va a Francesco, oltre alla pazienza dimostrata nella correzione di questa tesi, hai visto in me delle qualità e hai cercato fin da subito un rapporto non solo di lavoro ma anche di amicizia!

Il secondo va a Claudio, che mi ha insegnato molto su cosa significhi oggi fare ricerca.

Che dire alla Valentina con cui abbiamo condiviso, nelle gioie e nei dolori, questo percorso nella sua interezza? Posso solo augurarle che il futuro le riserbi le emozioni di una poesia, o di una fotografia d'autore, e una carriera lavorativa piena di soddisfazioni!

Come non dedicare poi un pensiero a Jonathan, le cui competenze spaziano dalle misure elettrochimiche alla realizzazione di apparati elettronici per lo spionaggio, che non si può non ringraziare per la sua bovinità: ti prendiamo in giro ma sei nei cuori di tutti noi!

Per Manuela mi piacerebbe scrivere qualcosa in friulano, ma già è difficile per me scrivere in italiano... Grazie, per aver saputo condividere con amicizia le proprie gioie e preoccupazioni e, soprattutto, per aver sposato Alain... altrimenti non avrei mai conosciuto la **pitina**!

Poi ci sono Loredana, con cui abbiamo condiviso nell'ufficio le jam sessions per allietare le lunghe ore di scritture, e Yan-Xin, that try to understand my english (!!!).

E poi tutti gli altri... Antonella, Barbara, Vincenzo, Bernardo, Lorenzo, Gabriele, Lapo, Carmen, Noemi, Maria, Francesca, AndreaPippo, AndreaIenco, Giuliano, Werner, Pigi, Alessandro, Gianna, Luca, Maurizio, Fabio, Francesco, Serena, Stefania, Katia, Marusca, Massimo e CARLINO! Un pensiero però

va anche a Chiara, Itzel, Alessandro, Giangi, Cristina, Mikael, Ines, Abdelatif e Lorenzo. Non abbiatevene a male, ma preferisco darvi un abbraccio!